FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

129. BAND

4./5. (SCHLUSS-) HEFT

MIT 46 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1949

Z.anal. Chem.

Preis DMark 19.80

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zu Bänden von etwa 30–40 Bogen vereinigt werden. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von M 32.– je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderabdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München, Trogerstraße 56
Fernsprecher 4 05 99

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 24 40
Berlin-Charlottenburg, Jebensstraße 1
Fernsprecher 32 20 70

Band 129

Inhaltsverzeichnis.

(Schluß-) Heft 4/5.

Originalabhandlungen.

Seite

Goehring, Margot, und **Johanna Schlaich,** Ein neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung von kleinen Mengen Kalium 319

Flaschka, H., Ein Beitrag zur Silicatanalyse (Flußsäure-Oxalsäure-Aufschluß) 326

Schäfer, Harald, nach gemeinsamen Versuchen mit **Heinrich Bode,** Über die Reduktion von Bleioxyden mit Wasserstoff. Ein Weg zur genauen Bestimmung des Bleigehalts in der Mennige der Glasindustrie. Mit 1 Textabbildung 332

Jahr, Karl Friedrich, Ernst Kröller und **Ingeborg Pernoll,** Ein neues exaktes Schnellbestimmungsverfahren für Bleitetraäthyl in Kraftstoffen 339

Steinle, Heinz, Bestimmung von SO_3 und H_2SO_4 im flüssigen Schwefeldioxyd. Mit 1 Textabbildung 340

Goehring, Margot, Ursula Feldmann und **Wolfgang Helbing,** Quantitative Bestimmung der Polythionate (Trithionat, Tetrathionat, Pentathionat und Hexathionat) nebeneinander 346

Täufel, Kurt, in Gemeinschaft mit **H. Burmeister,** Verhalten der Saccharose bei technologischen Prozessen. I. Modellversuche in saurer Lösung 352

Freytag, Hans, Über die Anwendung der „Künstlichen Höhensonne – Original Hanau“ in der qualitativen Analyse. II. Mitteilung, Photoanalytischer Nachweis der Castrix-Base (2-Chlor-4-dimethylamino-6-methylpyrimidin). Mit 1 Textabbildung 366

Zellner, Heinrich, Rechnen mit dem Dreiecksdiagramm. Schnellbestimmungen von Mischungen und Entmischungen im ternären Flüssigkeitssystem. Mit 4 Textabbildungen 372

Kutzelnigg, Artur, Zur Bleititration mit Molybdat 382

Aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Ein neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung von kleinen Mengen Kalium.

Von

Margot Goehring und Johanna Schlaich.

(Eingegangen am 29. Dezember 1948.)

Kleine Mengen von Kalium bestimmt man häufig dadurch, daß man das Kalium zunächst mit Natriumkobalt(III)-nitritlösung fällt und dann den Nitritgehalt des Niederschlags ermittelt. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß es das Abtrennen des Kaliums aus Salzgemischen erlaubt und insbesondere bei Anwesenheit von Natriumsalzen brauchbar ist; es hat den Nachteil, daß nur unter besonderen Bedingungen der Niederschlag von Kaliumnatrium-kobalt(III)-nitrit, $(K, Na)_3[Co(NO_2)_6] \cdot n\, H_2O$, eine konstante Zusammensetzung hat[1]. Die maßanalytischen Verfahren beruhen fast ausschließlich darauf, daß man das im Niederschlag enthaltene Nitrit oxydimetrisch bestimmt. Dabei ist der Verbrauch an Oxydationsmittel abhängig von der Arbeitsweise; je nachdem ob sich das dreiwertige Kobalt an der Oxydation des Nitrits beteiligen kann oder nicht, verbraucht man mehr oder weniger Oxydationsmittel. Verwendet man, wie das meist geschieht[2], zur Titration Kaliumpermanganat, so muß man außerdem auf Fehler achten, die dadurch entstehen, daß verdünnte Permanganatlösungen in der Hitze nicht beständig sind, sowie daß Filtermaterial oder Waschflüssigkeit mitreagieren können. Diesen Störungen trägt man häufig dadurch Rechnung, daß man den Faktor für die Umrechnung des Permanganatverbrauchs auf Kalium empirisch bestimmt durch Analysieren einer etwa der unbekannten Menge an Kalium entsprechenden Menge von Kaliumchlorid. Ein großer Teil dieser Schwierigkeiten mußte sich umgehen lassen, wenn es gelang, das Nitrit auf andere Weise als oxydimetrisch zu titrieren. Für ein solches Ver-

[1] Vgl. Fresenius, R., u. G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie, 3. Teil, Bd. Ia, S. 172, Berlin 1940.

[2] Vgl. z. B. Kramer, B., u. F. F. Tisdall: J. biol. Chem. **46**, 339 (1921); **48**, 223 (1921); Piper, C. S.: J. Soc. Chem. Ind. **53**, 392 T (1934); **54**, 157 T (1935); Selke, W.: Landw. Versuchsstationen **114**, 321 (1933); Rauch, A.: diese Z. **98**, 385 (1934); Schueler, J. E., u. R. P. Thomas: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **5**, 163 (1933).

fahren schien uns die Umsetzung zwischen Nitrit und Amidosulfonsäure geeignet zu sein.

Nachdem RASCHIG[1] sowie BAUMGARTEN und MARGGRAFF[2] gezeigt hatten, daß die Umsetzung

$$H_2NSO_3H + MeNO_2 \rightarrow MeHSO_4 + N_2 + H_2O$$

besonders in verdünnten Lösungen sehr rasch und quantitativ erfolgt, ist diese Reaktion mehrfach zur quantitativen gasvolumetrischen Bestimmung des Nitrits herangezogen worden[3]. Bequemer kann man das Nitrit titrieren, wenn man mit überschüssiger Amidosulfonsäure versetzt und die unzerstörte Amidosulfonsäure mit eingestellter Nitritlösung zurückmißt. Das Ende der Umsetzung kann man, wie schon RASCHIG[4] erwähnt hat, durch Tüpfeln auf Kaliumjodid-Stärke-Papier erkennen.

Die Titration von Nitrit mit Amidosulfonsäure.

Arbeitsvorschrift.

Einstellung der Lösungen: Man bereitet eine genau 0,1 m Lösung von amidosulfonsaurem Kalium durch Einwägen des reinen, sulfatfreien Salzes und Auflösen in Wasser; 10 ml der Lösung säuert man mit 1 ml 2 n Salzsäure an und dann erwärmt man rasch auf 80°. Nun läßt man aus einer Bürette langsam eine etwa 0,1 m Lösung von Natriumnitrit eintropfen. Es

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Angewandt mg $NaNO_2$	Verbraucht ml 0,1 m Amidosulfonat-Lösung	Gefunden mg $NaNO_2$	Fehler %
1	69,0	10,03	69,2	+ 0,3
2	69,0	9,88	68,2	— 2,6
3	34,5	4,99	34,4	— 0,3
4	34,5	4,94	34,2	— 0,9
5	34,5	5,06	34,9	+ 1,2
6	34,5	5,05	34,8	+ 0,9
7	34,5	5,14	35,5	+ 2,9
8	34,5	4,99	34,5	± 0
9	34,5	5,04	34,7	+ 0,6
10	34,5	4,96	34,2	— 0,9
11	34,5	5,04	34,7	+ 0,6
12	34,5	5,00	34,5	± 0

[1] RASCHIG, F.: Schwefel- und Stickstoff-Studien, S. 230, Berlin u. Leipzig 1924.
[2] BAUMGARTEN, P., u. J. MARGGRAFF: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1019 (1930).
[3] BAUMGARTEN, P., u. J. MARGGRAFF: a. a. O; vgl. auch LUTZENKO, J. S.: Chem. J., Ser. B., J. angew. Chem. **10**, 948 (1937).
[4] RASCHIG, F.: Schwefel- u. Stickstoff-Studien, S. 230, Berlin u. Leipzig 1924.

entwickelt sich Stickstoff. Sobald die Gasentwicklung beim Zutropfen geringer wird, tüpfelt man auf Kaliumjodid-Stärke-Papier. Der Titrationsendpunkt zeigt sich dadurch an, daß der Tüpfelfleck blau wird.

Zur *Bestimmung von Nitrit* versetzt man die neutrale Lösung, die zu untersuchen ist, mit der Lösung von Amidosulfonat. Man säuert mit 1 ml 2 n Salzsäure an, erwärmt im Wasserbad rasch auf 80° und mißt dann, wie oben beschrieben, die nicht umgesetzte Amidosulfonsäure mit Nitritlösung zurück.

Tabelle 1 zeigt das *Ergebnis* solcher Titrationen; die angewendeten Milligramme $NaNO_2$ wurden dabei durch Titration mit Permanganat ermittelt. Bei dem Versuch 11 war der Nitritlösung 0,5 mmol, bei dem Versuch 12 1mmol Kobaltnitrat zugesetzt worden; wie man sieht, stört ein solcher Zusatz die Nitritbestimmung nicht. Auch Titration mit verdünnteren als 0,1 m Lösungen ist nach diesem Verfahren ohne weiteres möglich; die Fehler der Einzelbestimmung liegen auch hier meist unter 1%. Der Titrationsendpunkt läßt sich durch Tüpfeln auch beim Arbeiten mit 0,02m, 0,01 m oder 0,002 m Lösungen noch gut erkennen.

Bemerkungen.

Bei der Titration darf die *Versuchstemperatur* nicht zu hoch gewählt werden und die Amidosulfonsäurelösung darf auch nicht zu lange auf 80° erhitzt werden. Bekanntlich kann Amidosulfonsäure Hydrolyse erleiden:

$$H_2NSO_3H + H_2O \rightarrow NH_4HSO_4,$$

die bei Zimmertemperatur sehr langsam verläuft, bei höherer Temperatur aber merklich werden kann[1]. Dadurch können Verluste an Amidosulfonsäure auftreten, die bei der Bestimmung von Nitrit einen zu hohen Nitritgehalt vortäuschen würden. Wie Tabelle 2 (S. 322) lehrt, erhält man gute Ergebnisse nur, wenn man entweder in der Kälte titriert und erst kurz vor dem Titrationsendpunkt erwärmt, oder wenn man das Reaktionsgemisch von Nitrit und Amidosulfonsäure eben rasch auf 80° erwärmt und dann sofort mit Nitritlösung zurücktitriert (Versuch 13 bis 19).

Sehr wichtig für das Gelingen der Titration ist weiter, daß das *Tüpfelpapier* rein weiß aussieht und mit einer genügenden Menge von Kaliumjodid getränkt war.

Die Bestimmung von Kalium.

Zur Abscheidung des Kaliums schien uns das Verfahren von Kramer und Tisdall[2] besonders geeignet zu sein, denn dieses Verfahren gestattet ein ver-

[1] Vgl. z. B. Cupery, M. E.: Ind. eng. Chem. **30**, 627 (1938).

[2] Kramer, B., u. F. F. Tisdall: J. biol. Chem. **46**, 339 (1921); **48**, 223 (1921).

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Angewandt mg $NaNO_2$	Verbraucht ml 0,1 m Amidosulfonat-Lösung	Gefunden mg $NaNO_2$	Behandlung vor der Titration	Fehler %
13	35,8	5,20	35,9	In der Kälte titriert,	+0,3
14	35,8	5,20	35,9	nach Zusatz v. 70% der Nitritlösung auf 70° erwärmt.	+0,3
15	35,8	5,20	35,9	Vor dem Titrieren	+0,3
16	35,8	5,20	35,9	rasch auf 80° er-	+0,3
17	35,8	5,20	35,9	wärmt.	+0,3
18	35,8	5,15	35,6	Vor dem Titrieren	—0,6
19	35,8	5,25	36,2	5 Min. auf 80° erwärmt.	+1,1
20	35,8	5,51	38,0	Vor dem Titrieren	+6,2
21	35,8	5,51	38,0	15 Min. auf 80° erwärmt.	+6,2
22	35,8	5,72	39,5	Vor dem Titrieren	+10,3
23	35,8	6,29	43,4	30 Min. auf 80° erwärmt.	+21,2
24	35,8	5,25	36,2	Vor dem Titrieren rasch auf 90–95° erwärmt.	+1,1
25	35,8	5,35	36,9	Vor dem Titrieren kurz aufgekocht.	+3,1
26	35,8	6,42	44,3	Vor dem Titrieren 15 Minuten lang zum Sieden erhitzt.	+23,8

hältnismäßig rasches Arbeiten und es ist geeignet zur Abscheidung des Kaliums aus physiologischen Lösungen, Pflanzenaschen, Bodenauszügen. Die Fällungsmethode von Kramer und Tisdall haben wir nur wenig verändert. Wir haben es nur vorgezogen, den Niederschlag nicht, wie das Kramer und Tisdall tun, mit Wasser auszuwaschen, sondern mit einer 30%-igen Lösung von Äthylalkohol in Wasser. In wäßrigem Alkohol ist Kaliumnatrium-kobalt(III)-nitrit nur sehr wenig löslich[1], während sich das Reagens, d. h. Natrium-kobalt-(III)nitrit, noch gut löst. Wir konnten verdünnten Alkohol als Waschflüssigkeit wählen, weil Alkohol bei unserer Nitrittitration nicht stört.

[1] Vgl. z. B. Piper, C. S.: J. Soc. Chem. Ind. **53**, 392 T (1934); **54**, 157 T (1935); Sobel, A. E., u. B. Kramer: J. biol. Chem. **100**, 561 (1933).

Arbeitsvorschrift.

Fällungsmittel: Man bereitet zwei Lösungen.

1. 25 g krystallisiertes Kobaltnitrat werden in 50 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung setzt man 12,5 ml Eisessig. Das Gesamtvolumen der Lösung soll etwa 75 ml betragen.

2. Man löst 120 g analysenreines Natriumnitrit in 180 ml Wasser. Das Gesamtvolumen der Lösung soll etwa 220 ml betragen.

Zu der Lösung 1 setzt man 210 ml der Lösung 2. Es tritt eine starke Entwicklung von Stickoxyden auf. Man saugt so lange Luft durch die Lösung (1 bis 2 Stunden), bis die Stickoxyde beseitigt sind. Man bewahrt das Reagens im Eisschrank auf und filtriert es vor der Benutzung. Das Reagens hält sich in der Kälte mindestens einen Monat lang. Das richtig bereitete Reagens hat einen p_H-Wert von 5,7.

Abscheidung des Kaliums: 2 bis 3 ml der Kaliumlösung versetzt man in einem Zentrifugenglas bei Zimmertemperatur tropfenweise[1] mit 1 ml der Reagenslösung. Man schüttelt gut um und läßt dann das Reaktionsgemisch 45 Minuten lang bei Zimmertemperatur stehen. Dann mischt man wieder durch und tariert die Zentrifugengläschen durch Zusatz von möglichst wenig Wasser (einige Zehntel-Milliliter) aus. Nun zentrifugiert man 30 Minuten lang mit 1300 bis 1400 U/Min. Nach dieser Zeit hat sich der Niederschlag gut abgesetzt. Man führt dann in das Zentrifugengläschen einen Heber ein, der aus Kapillarrohr besteht und dessen Ende nach oben umgebogen ist[2]. Mit Hilfe dieses Hebers saugt man die Lösung vorsichtig bis etwa auf 0,3 ml ab. Nun gibt man etwa 5 ml 30%igen Alkohol zu. Man mischt Waschflüssigkeit und Niederschlag durch Umschwenken gut durch und zentrifugiert wieder etwa 10 Minuten lang. Diese Operation wiederholt man noch zweimal. Zum Schluß saugt man die Waschflüssigkeit wieder weitgehend ab und dann spült man den Niederschlag mit 5 ml Wasser aus dem Zentrifugenglas in ein kleines Becherglas hinein. Man wäscht noch einmal mit 5 ml Wasser nach, zum Schluß wischt man das Zentrifugenglas noch mit einem kleinen Stückchen Filtrierpapier aus, das man mit in das Titrationsgefäß gibt.

Titration: Niederschlag und wäßrige Lösung des Niederschlags, die sich in einem Becherglas befinden, versetzt man mit einer gemessenen Menge einer 0,002 m Lösung von amidosulfonsaurem Kalium und dann mit 1 ml 2 n Salzsäure. Man erhitzt rasch auf 80°[3]. Dabei setzt sich das Kalium-natrium-kobalt(III)-nitrit mit der Amidosulfonsäure um, und man kann sofort die überschüssige Amidosulfonsäure nach der Vorschrift auf S. 320 zurücktitrieren. 1 ml 0,002 m Amidosulfonat entspricht 0,026 mg K. Das entspricht der Zusammensetzung des Niederschlags: $K_2Na[Co(NO_2)_6]$.

Bemerkungen.

Die *Genauigkeit* des Verfahrens ist bei der Analyse von reinen Kaliumchloridlösungen und bei Mengen zwischen 0,3 und 0,8 mg Kalium, wie Tabelle 3 zeigt, recht gut und entspricht dem, was man von einem Verfahren zur Analyse von solchen kleinen Mengen verlangen kann. Die Schwankungen werden größer, wenn man weniger als 0,3 mg Kalium abzuscheiden hat

[1] Setzt man das Reagens nicht tropfenweise, sondern schneller zu, so kann ein Niederschlag von abweichender Zusammensetzung entstehen.

[2] Vgl. KRAMER, B., u. F. F. TISDALL: J. biol. Chem. 48, 223 (1921).

[3] Vor Zusatz der Amidosulfonsäure darf nicht erwärmt werden, da sonst zu niedrige Werte gefunden werden. Aus dem gleichen Grunde ist es zu vermeiden, die Lösung vor Zusatz der Amidosulfonsäure bei Zimmertemperatur längere Zeit stehen zu lassen.

(Tabelle 4), und auch für größere Mengen als 0,8 mg Kalium ist das Verfahren nicht mehr gut brauchbar (Tabelle 5). Bei der Analyse von Lösungen, die 1 bis 3 mg Kalium in 2 bis 3 ml enthalten, findet man durchweg zu hohe Werte.

Tabelle 3. *Beleganalysen.*

Angewandt mg K als KCl	Verbraucht ml 0,002 m Amidosulfonat-Lösung	Gefunden mg K	Fehler %
0,282	10,72	0,279	—1,1
0,282	11,05	0,287	+1,8
0,310	12,35	0,321	+3,5
0,310	12,40	0,322	+3,9
0,381	14,80	0,385	+1,1
0,381	14,60	0,380	—0,3
0,381	15,05	0,391	+2,6
0,407	16,00	0,416	+2,2
0,432	16,70	0,434	+0,4
0,432	16,50	0,429	—0,7
0,470	18,10	0,471	+0,2
0,470	18,00	0,468	—0,4
0,794	30,88	0,803	+1,1
0,794	30,93	0,804	+1,3

Tabelle 4.

Versuch Nr.	Angewandt mg K	Verbraucht ml 0,002 m Amidosulfonat-Lösung	Gefunden mg K	Fehler %
27	0,229	9,46	0,246	+7,4
28	0,229	9,50	0,247	+7,9
29	0,216	8,15	0,212	—1,9
30	0,216	7,90	0,205	—4,2
31	0,191	7,45	0,194	+1,6
32	0,191	7,30	0,190	—0,5
33	0,153	7,25	0,188	+22,9
34	0,153	7,10	0,185	+20,9

Tabelle 5.

Versuch Nr.	Angewandt mg K	Verbraucht ml Amidosulfonat-Lösung	Molarität der Titrierlösung	Gefunden mg K	Fehler %
35	0,952	37,68	1/500	0,98	+2,9
36	0,952	39,25	1/500	1,02	+5,2
37	1,111	44,33	1/500	1,15	+3,5
38	1,111	43,50	1/500	1,13	+1,7
39	1,91	15,75	1/100	2,05	+7,3
40	1,91	15,80	1/100	2,05	+7,3
41	2,86	24,95	1/100	3,24	+13,3
42[1]	2,86	25,30	1/100	3,29	+15,0

[1] Bei Versuch 39 und 40 wurde mit 2 ml der Reagenslösung, bei Versuch 41 und 42 wurde mit 3 ml der Reagenslösung gefällt.

Um zu untersuchen, welche *Fremdstoffe* die Kaliumbestimmung stören, stellten wir die Versuche der Tabelle 6 an. Wie man sieht, beeinträchtigt die Anwesenheit der zehnfachen Menge an Natriumchlorid, Natriumphosphat, Natriumoxalat und Magnesiumchlorid die Kaliumbestimmung kaum, auch kleine Mengen von organischen Stoffen, wie z. B. Gelatine und Traubenzucker, stören nicht. Größere Mengen von Natriumsulfat, Natriumnitrat und Calciumchlorid verursachen Fehler bis etwa 5%. Zu große Mengen an

Tabelle 6.

Versuch Nr.	Angewandt mg K als KCl	Vorhandener Fremdstoff	Verbraucht ml 0,002 m Amidosulfonat-Lösung	Gefunden mg K	Fehler %
43	0,381	4 mg NaCl	14,35	0,373	—2,1
44	0,381	4 mg NaCl	14,40	0,375	—1,6
45	0,381	4 mg NaH_2PO_4	14,45	0,376	—1,3
46	0,381	4 mg NaH_2PO_4	14,20	0,369	—3,1
47	0,381	4 mg $Na_2SO_4 \cdot 5H_2O$	13,85	0,360	—5,5
48	0,381		13,90	0,362	—5,0
49	0,381	4 mg $NaNO_3$	13,85	0,360	—5,5
50	0,381	4 mg $NaNO_3$	13,90	0,362	—5,0
51	0,381	4 mg $Na_2C_2O_4$	13,90	0,362	—5,0
52	0,381	4 mg $Na_2C_2O_4$	14,90	0,387	+0,2
53	0,381	4 mg $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	14,60	0,380	—0,3
54	0,381		14,60	0,380	—0,3
55	0,381	4 mg $CaCl_2$	15,30	0,398	+4,5
56	0,381	4 mg $CaCl_2$	14,80	0,385	+1,1
57	0,381	1 mg Gelatine	14,70	0,382	+0,3
58	0,381		14,85	0,386	+1,3
59	0,381	2 mg Gelatine	13,60	0,354	—7,1
60	0,381		14,18	0,369	—3,1
61	0,381	2 mg Traubenzucker	14,80	0,385	+1,1
62	0,381		14,70	0,382	+0,3
63	0,381	4 mg Traubenzucker	15,60	0,406	+6,6
64	0,381		14,50	0,377	—1,1
65	0,381	4 mg $NaHSO_3$	13,30	0,338	—11,3
66	0,381	4 mg $NaHSO_3$	13,10	0,341	—10,5

Zucker oder Gelatine sowie die Anwesenheit von Bisulfit-Ion stört. Selbstverständlich darf in der zu untersuchenden Lösung kein Rubidium-, Cäsium- oder Ammoniumsalz zugegen sein; denn diese Stoffe würden mit Natriumkobalt(III)-nitrit schwer lösliche Salze liefern. Man muß darauf achten, daß während der Ausfällung des Niederschlags und während des Zentrifugierens keine Spur Ammoniak bzw. Ammonium-Ion in die Lösung gelangen kann.

Prof. Dr. Margot Goehring, (17a) Heidelberg, Chem. Institut der Universität, Akademiestraße 5.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz.
(Vorstand: Prof. Dr. A. Musil.)

Ein Beitrag zur Silicatanalyse.

(Flußsäure-Oxalsäure-Aufschluß.)

Von

H. Flaschka.

(Eingegangen am 10. Januar 1949.)

Die Analyse von Silicaten zählt mit zu den langwierigsten analytischen Operationen, auch dann, wenn es sich nur um die Bestimmung der einfachsten Bestandteile handelt, wie sie z. B. in technischen Gläsern gegeben sind. Schon die Ermittlung der Kieselsäure erfordert je nach dem Grad der gewünschten Genauigkeit einen Zeitraum bis zu zwei Tagen. Erst nach der erfolgten Kieselsäurebestimmung kann mit der Analyse der restlichen Bestandteile (außer Alkali) begonnen werden, wobei große Mengen von Natriumsalzen als Ballast mitgeschleppt werden. Für die Ermittlung des Alkaligehaltes ist ein eigener Aufschluß nötig, in dessen Verlauf Fremd-Ionen in den Gang der Bestimmung gebracht werden, die durch ziemlich umständliches Eindampfen und Filtrieren wieder zu entfernen sind.

Es schien daher wünschenswert, eine Analysenmethode zu finden, die möglichst keine oder nur wenig Fremd-Ionen einbringt, rasch genaue Resultate liefert und möglichst in einem Aufschluß die Bestimmung aller Bestandteile gestattet.

Diese Forderungen sind durch die Schnellmethode zur Untersuchung von Gläsern, die von Sullivan und Taylor entwickelt wurde, ziemlich weitgehend erfüllt[1]. Bei dem Verfahren sind aber m. E. nach zwei Punkte nicht voll befriedigend, einmal die Abscheidung des Calciums aus der Auflösung des Glührückstandes und zum anderen die Bestimmung der Alkalien.

Es wurde daher eine Modifikation dieses Analysenganges ausgearbeitet, bei der obendrein die von Sullivan und Taylor beschriebene Eindampfvorrichtung in Wegfall kommt.

N. A. Tananaeff[2] hat in einer Arbeit über den raschen qualitativen Nachweis von Alkalien in Salzgemischen und Silicaten gezeigt, daß nach dem Flußsäureaufschluß der letzteren die erhaltenen Metallfluoride durch Ver-

[1] Beschrieben in: Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., 3. Bd., S. 532, J. Springer, Berlin 1932.

[2] Z. anorg. Chem. 180, 75 (1929).

Nach dem möglichst weit getriebenen Eindampfen wird mit wenigen Tropfen konz. Ammoniaks bis zum Erscheinen einer von Eisen- oder Aluminiumhydroxyd herrührenden Trübung neutralisiert. Nun fügt man soviel 96%igen Alkohol zu, wie die vorhandene Flüssigkeitsmenge ausmachte, und versetzt mit 50–100 ml möglichst frisch bereiteter Lösung nach Schaffgotsch. Alte Lösungen enthalten nicht unbeträchtliche Mengen aus dem Glase des Vorratsgefäßes gelösten Alkalis. Nach halbstündigem Stehen, wobei während der ersten Minuten mehrmals kräftig gerührt wurde, hat sich der Niederschlag abgesetzt. Man filtriert durch ein Schwarzbandfilter und wäscht zwei- bis dreimal mit Fällungsflüssigkeit nach. Das Filtrat wird in einer Platinschale eingedampft. Nach dem Abrauchen der geringen Menge von Ammoniumsalzen sind die Alkalien als Chloride zur Auswaage bereit. Ein Wiederauflösen des Rückstandes am Filter mit anschließender Wiederholung der Fällung hat sich bei den bisher untersuchten Substanzen als unnötig erwiesen.

Nunmehr löst man den Filterrückstand[1] mit warmer, verdünnter Salzsäure, wobei wegens des Aufbrausens der Carbonate mit einem Uhrglas zu bedecken ist. Die Lösung wird etwa 5 Minuten im Sieden erhalten, um sicher alles Kohlendioxyd zu verkochen. Nach Zugabe von festem Ammoniumchlorid schreitet man zur Fällung von Eisen und Aluminium, die wie üblich vorgenommen wird. Zur Filtration des Niederschlages verwendet man das gleiche Filter, das für die Abtrennung der Fällung nach Schaffgotsch diente, um etwa ungelöste Anteile von Aluminiumoxyd nicht zu verlieren. Die Aufarbeitung des Niederschlages nach etwaiger Umfällung sowie die Bestimmung von Calcium und Magnesium im Filtrat vollziehen sich wie bekannt.

Um die Brauchbarkeit der Analysenmethode zu überprüfen, wurde aus reinsten Substanzen ein Modellglas zusammengeschmolzen, dessen prozentuale Zusammensetzung aus den Einwaagen berechnet werden konnte. Die errechneten und durch Analyse gefundenen Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. *Analyse eines aus reinsten Substanzen zusammengeschmolzenen Modellglases.*

	Soll %	1 mal gefällt %	2 mal gefällt %
SiO_2	64,70	64,69 (Diff.)	64,59 (Diff.)
Fe_2O_3 / Al_2O_3	7,32	7,36	7,31
CaO	12,27	12,30	12,30
MgO	2,00	1,99	2,09
Na_2O	13,71	13,66	13,71

In einer weiteren Analyse wurde der MgO-Wert überprüft und zu 1,99% gefunden.

Wie aus den Zahlen zu ersehen ist, besteht in den Ergebnissen zwischen einmaliger und zweimaliger Fällung mit Schaffgotsch'scher Lösung ein Unterschied, der kaum außerhalb der Analysenfehler liegt.

[1] Für die Filtration hat sich der Hahntrichter als vorteilhaft erwiesen, da man sowohl hier als auch bei den späteren Umfällungen weniger Lösungsmittel benötigt und das sonst so lästige Anwachsen des Flüssigkeitsvolums im Laufe der Analyse weitgehend vermindert.

Weiter wurde ein Glas ähnlicher Zusammensetzung analysiert, und zwar einmal mit Carbonataufschluß, wobei die Alkalien aus der Differenz errechnet wurden, zum anderenmal nach der neuen Methode, unter Anrechnung der Kieselsäure aus der Differenz. Die Werte sind in Tabelle 2 einander gegenübergestellt. Die ersten drei Zahlenreihen stammen aus Analysen des Verfassers, während die vierte Reihe die Werte wiedergibt, die ein Praktikant des Analytischen Laboratoriums nach der Flußsäure-Oxalsäure-Methode erhielt. Eine mit Carbonataufschluß durchgeführte Analyse dauerte etwa 2½ Tage, während eine der anderen in einem Tag und einem halben Vormittag erledigt war.

Tabelle 2. *Analyse eines technischen Glases.*

	Carbonataufschluß Mittel aus 3 Best. %	Neue Methode a %	b %	c %
SiO_2	64,27	64,28 (Diff.)	64,34 (Diff.)	64,43 (Diff.)
Fe_2O_3 / Al_2O_3	7,78	7,74	7,72	7,71
CaO	11,01	11,23	11,06	11,04
MgO	1,18	1,11	1,16	1,14
Na_2O	15,76 (Diff.)	15,64	15,72	15,68

Um auch ein Resultat bei extrem hohem Alkaligehalt zu erhalten, wurde zu einem Teil des Gemenges für das Modellglas nach Tabelle 1 eine bekannte Menge Natriumcarbonat zugeschmolzen, so daß der Gesamtgehalt an Na_2O zu 32,60% errechnet wurde. Gefunden wurden 32,44%.

Die günstigen Resultate der ursprünglich nur für Glasanalysen ausgearbeiteten Methode ermutigten dazu, sie auch anderweitig zu erproben. Die beigefügten Tabellen zeigen, daß einer Verwendung des Flußsäure-Oxalsäure-Aufschlusses bei natürlichen Silicaten mit recht niederen Alkaligehalten nichts im Wege steht. Tabelle 3 (S. 329) enthält die Gegenüberstellung

Tabelle 3. *Analysen eines Amphiboliths aus der Gegend von Radegund bei Graz.*

Carbonat- usw. Aufschluß %	Neue Methode %	%
SiO_2	46,13		
Fe_2O_3 / Al_2O_3 / TiO_2	23,20	23,34	23,30
CaO	13,15	13,13	13,02
MgO	13,69	13,81	13,53
Na_2O	2,67	2,80	2,62

der Analysen, die von Herrn Dr. Neuwirth im Institut für Mineralogie der Universität Graz[1] nach üblichen Methoden (Spalte 1) und vom Verfasser nach der neuen Methode durchgeführt wurden. Von einer Aufschlüsselung der Sesquioxyde ist hier, wie auch sonst in den Tabellen, abgesehen, da sie, nach bekannten Verfahren durchführbar, nichts Neues für die hier zu beschreibende Methodik bringen würde.

Die Kieselsäurebestimmung aus der Differenz ist hier unzulässig, weil ein Großteil des vorhandenen Eisens (Gesamteisen als Fe_2O_3 10,1%) im Mineral als Eisen(II) vorliegt. Doch bietet auch in diesem Falle die neue Methode einen großen Vorteil. Zum ersten ist die Alkalibestimmung wesentlich vereinfacht. Zum anderen erfolgt die Bestimmung der meisten übrigen Bestandteile in einer von Alkaliballast freien Lösung.

Aus den Beständen an Praktikumsproben des Institutes wurde ein Schiefergestein analysiert. Die Werte der Uranalyse (unbekannter Herkunft) sowie die nach der neuen Methode gewonnenen sind wegen der Differenz im Glühverlust (2,64% zu 3,98%) auf geglühte Substanz umgerechnet und in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. *Analyse eines Schiefergesteines.*

	%	Neue Methode Mittel aus 3 Best. %
SiO_2	74,20 (corr. 74,85)	75,05 (Diff.)
Fe_2O_3 (0,5) Al_2O_3 P_2O_5	16,45	16,37
CaO	0,45	0,45
MgO	3,06	2,90
K_2O Na_2O als K_2O	5,17	5,23

Hier konnte wegen des geringen Eisengehaltes die Differenzbildung für die Kieselsäure vorgenommen werden. Die Werte stimmen schlecht überein. Nun ergibt die Summierung der Analysenwerte der Uranalyse nur 99,33%. Dies legte wegen der guten Übereinstimmung der übrigen Werte eine Wiederholung der Kieselsäurebestimmung nahe. Schon bei einmaligem Abrauchen mit Salzsäure wurde der in Klammer gesetzte Wert von 74,85% gefunden, womit sich die Summe von 99,88% ergibt.

Sämtliche angeführten Analysen wurden ohne Wiederholung der Schaffgotschschen Fällung durchgeführt. Bei der Bestimmung eines Feldspates,

[1] Dem Vorstand des genannten Institutes, Herrn Prof. Dr. Heritsch, sei an dieser Stelle für die bereitwillige Überlassung des Minerals nochmals bestens gedankt.

der sowohl Aluminium als auch Alkali in größerer Menge enthielt, waren allerdings erst mit der Durchführung der Umfällung brauchbare Resultate zu erzielen.

Ein Teil der in der Arbeit angeführten Analysen sowie weitere Analysen wurden mit viel Verständnis und großer Genauigkeit von Frl. H. Zavagyl ausgeführt. Für diese Mühewaltung und wertvolle Unterstützung sei der beste Dank ausgesprochen.

Zusammenfassung.

Die gepulverte Substanz wird mit Flußsäure oder saurem Ammoniumfluorid und anschließend bei nicht zu hoher Temperatur mit Oxalsäure abgeraucht. Die nunmehr vorliegenden Carbonate und Oxyde (z. T. noch Oxalate) der Metalle werden in heißer Salzsäure aufgenommen; dann wird die Lösung mit etwas Perhydol versetzt, fast zur Trockene eingeengt und nach Zugabe von 96%igem Alkohol mittels Schaffgotschscher Lösung gefällt. Hierbei scheiden sich sämtliche Kationen bis auf die der Alkalimetalle ab. Es wird filtriert. Nach Eindampfen des Filtrates wird der Rückstand schwach geglüht; damit sind die Alkalichloride zur Auswaage bereit. Der Filterrückstand wird in Salzsäure gelöst. In der Lösung können die üblichen Trennungen ohne jeden zusätzlich eingeführten Ballaststoff durchgeführt werden.

In vielen Fällen ist eine sehr genaue Bestimmung der Kieselsäure durch Differenzbildung möglich. Der ursprünglich für Gläser einfacher Zusammensetzung entwickelte Analysengang wurde mit Vorteil auch bei Mineralanalysen angewandt. Es ist zu erwarten, daß er bei geeigneter Modifikation auch anderwärts weitgehender Verwendung fähig sein wird.

Dr. H. Flaschka, Graz (Österreich), Schillerplatz 9.

Aus dem Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart.

Über die Reduktion von Bleioxyden mit Wasserstoff.

Ein Weg zur genauen Bestimmung des Bleigehalts in der Mennige der Glasindustrie.

Von

HARALD SCHÄFER,

nach gemeinsamen Versuchen mit HEINRICH BODE.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 2. Februar 1949.)

A. Die analytische Aufgabe.

Bleioxyd erhöht die Lichtbrechung von Gläsern außerordentlich stark. Wegen der großen Genauigkeit, mit der oftmals eine vorgegebene Lichtbrechung beim Erschmelzen optischer Gläser erreicht werden soll, ist es daher notwendig, die Analyse des Bleirohstoffs – in der Regel Mennige – sehr genau durchzuführen. Erwünscht ist ein Verfahren, das den Bleigehalt in Mennige auf einige hundertstel Prozent genau zu ermitteln gestattet. Maßgebend ist dabei der Gesamtbleigehalt, so daß die zahlreichen maßanalytischen Verfahren, die die Qualität der Mennige nach der Größe des Pb(IV)-Anteils bewerten, für den vorliegenden Fall nicht anwendbar sind, abgesehen davon, daß die bei maßanalytischen Verfahren erzielbare Genauigkeit nicht ausreichen würde. Aber auch die Genauigkeit der üblichen gewichtsanalytischen Verfahren ist im allgemeinen für den vorliegenden Zweck unzulänglich.

Vor der Auswahl eines bestimmten Verfahrens war zunächst die analytische Aufgabe schärfer zu umreißen. Die in der Glasindustrie benutzte Mennige ist außerordentlich rein. An Fremdmetallen fanden wir z. B. in einer solchen Mennige 0,017% Bi, 0,0002% As, 0,002% Sb + Sn, 0,007% Fe und $< 0{,}009\%$ Na + K, also insgesamt $< 0{,}035\%$. Außerdem enthielt die Probe noch 0,001% in Salpetersäure + Wasserstoffperoxyd unlösliche Anteile (anscheinend Sand) und 0,090% Öl[1].

Der vor einigen Jahren veröffentlichte Normblattentwurf[2] verlangt sogar, daß Blei, das zu Mennige für die Glasindustrie verarbeitet wird, nicht

[1] Dieses Öl ist vermutlich absichtlich zugefügt worden. Es soll wohl das gesundheitsschädliche Stäuben der Mennige vermindern.

[2] Chem. Technik **15**, 232 (1942).

mehr als insgesamt 0,01% Fremdmetalle enthalten soll. Die analytische Abtrennung dieser Metalle vom Blei ist auch bei hohen Ansprüchen an die Genauigkeit der Bleibestimmung nicht erforderlich.

Die Schwankungen im Bleigehalt der Mennige werden im wesentlichen bedingt durch wechselnde Sauerstoffgehalte, d. h. dadurch, daß neben Pb_3O_4 geringe Mengen PbO und Pb vorhanden sein können. Vielleicht spielen hier auch feste Lösungen von Sauerstoff in Bleioxyden eine Rolle[1]. Ferner sind geringe Gehalte von organischer Substanz (Öl), geringe Mengen Wasser und vielleicht auch Kohlendioxyd zu berücksichtigen.

Auf Grund der vorstehenden Erwägungen wählten wir als Verfahren zur genauen Analyse der Bleioxyde deren Reduktion zu metallischem Blei mit Hilfe von Wasserstoff[2].

Wir erfassen also exakt die im H_2-Strom flüchtigen Bestandteile und als Rückstand das mehr oder weniger reine Blei. Bei den uns besonders interessierenden Bleioxyden der Glasindustrie besteht der Rückstand aus Blei hoher Reinheit, so daß die Reduktion zugleich eine sehr genaue Bleibestimmung darstellt.

B. Die Grundlagen des Verfahrens.

Bei der Durchführung der Reduktion von Bleioxyden mit Wasserstoff sind drei Punkte von Bedeutung:

1. die Gleichgewichtslage der Reduktionsreaktion,
2. die Reaktionsgeschwindigkeit, und schließlich
3. der Dampfdruck von PbO und Pb bei der Reduktionstemperatur.

Mit steigender Temperatur wächst die Reaktionsgeschwindigkeit. Andererseits ist die Temperatur dadurch nach oben begrenzt, daß durch Verdampfung von PbO und Pb noch keine wägbaren Verluste eintreten dürfen. Diese Punkte werden im folgenden etwas näher besprochen.

Das Reduktionsgleichgewicht

$$PbO_{fest} + H_2 \rightleftarrows Pb_{flüss.} + H_2O_{gas} + 4{,}47 \text{ Kcal}$$

ist mit Hilfe der zweiten Ulichschen Näherungsgleichung und der bekannten thermochemischen Daten[3] leicht zu berechnen. Führt man diese Rechnung für eine Reaktionstemperatur von 600° C durch, so findet man, daß der

---

[1] Vgl. insbesondere Le Blanc, M. u. E. Eberius: Z. physik. Chem. **160**, 69 (1932).

[2] Die Reduktion mit Wasserstoff hat man zwar schon gelegentlich zur Analyse von Bleioxyden herangezogen. Dabei wurden jedoch niemals die Arbeitsbedingungen kritisch behandelt und hinreichend genau festgelegt.

[3] D'Ans-Lax: Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker, 1943.

Wasserstoffteildruck nur $\sim 10^{-4}$ at beträgt, wenn der Wasserdampfdruck 1 at erreicht. Daraus folgt, daß bei hinreichend hoher Reaktionsgeschwindigkeit nur ein sehr geringer Wasserstoffüberschuß gegen die stöchiometrische Menge für eine vollständige Reduktion erforderlich sein wird. Geht man zu *niedrigeren* Temperaturen über, so wird das Reaktionsgleichgewicht sogar noch weiter nach rechts verschoben, wie aus der positiven Reaktionswärme hervorgeht. Offenbar ist die Gleichgewichtslage bei allen in Frage kommenden Temperaturen für die Reduktion sehr günstig. Für die Wahl der Reduktionstemperatur werden also die unter 2. und 3. genannten Gesichtspunkte bestimmend sein.

Über die *Reduktionsgeschwindigkeit* ist wenig bekannt. Nach Angaben der Literatur[1] beginnt die Reduktion von Bleioxyd mit Wasserstoff zwischen etwa 200 und 350° C. Unterhalb dieser Temperatur erfolgt die Reduktion also nicht mit merklicher Geschwindigkeit. Eigene Versuche zeigten, daß es zweckmäßig ist, hinreichend weit über dieser Temperatur des Reaktionsbeginns zu bleiben und die Reduktion bei 500–600° C durchzuführen. Bei dieser Temperatur verläuft die Reaktion sehr schnell und vollständig.

Die Verdampfung von PbO und Pb erfordert eine nähere Diskussion.

Der Dampfdruck des festen Bleioxyds ist bei 600° C und bei 700° C eindeutig niedriger als der des metallischen, flüssigen Bleis[2] (vgl. unten). In Übereinstimmung damit zeigten eigene Versuche, daß 5 g reinstes PbO während 1 Stunde im N_2-Strom ($\sim$ 0,6 Liter je Stunde) bei 600° C keinen merklichen Gewichtsverlust (Gewichtsänderung $\pm$ 0,2 mg) erlitten und daß auch bei 700° C 5 g PbO (im Porzellantiegel) während 2 Stunden im elektrischen Muffelofen (Luft) innerhalb der genannten Grenzen gewichtskonstant blieben.

Die kürzlich von L. HERTELENDI und J. JOVANOVICH[3] mitgeteilte Beobachtung, daß schon bei 700° C mit wägbarer PbO-Verdampfung zu rechnen sei, erklärt sich durch die sehr große Oberfläche des von diesen Verfassern untersuchten Oxyds[4]. Diese große Oberfläche beschleunigt die Einstellung des Sättigungsgleichgewichts zwischen Gasphase und Bodenkörper. Diffundieren die PbO-Moleküle nach kälteren Stellen ab (thermische Gasentmischung, vgl. später), so kann die beschleunigte Verdampfung zu wägbaren PbO-Verlusten führen.

---

[1] GMELIN: Handbuch d. anorg. Chemie, 7. Aufl., 1924.

[2] Dampfdruck des PbO vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN: Phys.-chem. Tabellen, E III, 2446. Dampfdruck des Bleis vgl. Fußnote 2 Seite 335.

[3] Diese Z. 128, 151, 153, 157 (1948).

[4] Das Bleioxyd war durch Abbau von PbO_2 erhalten worden, das auf einer Netzelektrode niedergeschlagen war.

Die Verdampfung von metallischem Blei verdient mehr Beachtung. Wurden in unserer Apparatur 0,6 Liter Wasserstoff während einer Stunde über 4,5 g reinstes Blei[1] geschickt, so wurden folgende Gewichtsänderungen beobachtet:

Temperatur	Gewichtsänderung
600° C	± 0,1 mg
727° C	— 1,0 mg
800° C	— 6,3 mg

Hiernach tritt bei 600° noch kein wägbarer Gewichtsverlust ein. Wesentlich höhere Temperaturen führen jedoch zu merklicher Bleiverdampfung.

Es ist bemerkenswert, daß die oben beobachteten, bei 727° und 800° C verdampften Pb-Mengen ungefähr 15mal so groß sind, wie man auf Grund der bekannten Bleidampfdrucke[2] erwarten sollte. Die Ursache hierfür ist ohne Zweifel darin zu sehen, daß bei unserer einfachen Anordnung die thermische Gasentmischung (Thermodiffusion) nicht verhindert wurde. Dabei diffundieren die schwereren Moleküle bevorzugt zu den kälteren Stellen des Gasraums. Die hierdurch eintretende Verarmung an Bleidampf in der heißen Zone (in der sich die Schiffchen befinden) führt zu einer erhöhten Bleiverdampfung. Der große Unterschied der Molekulargewichte von Pb und H_2 läßt die Größe des beobachteten Effekts verständlich erscheinen. Diese thermische Gasentmischung soll später in anderem Zusammenhang noch eingehender behandelt werden[3].

C. Die analytische Arbeitsweise.

Das Analysenverfahren wurde auf Grund der im Abschnitt B gewonnenen Ergebnisse in seinen Einzelheiten festgelegt.

Bei den Analysen wurden in der Regel 5 g Bleioxyd angewendet. Diese PbO-Menge erfordert bei stöchiometrischem Umsatz 0,54 l H_2 (Raumtemperatur, 1 at). Wir benutzten einen Wasserstoffstrom von 0,6 l/Stunde. Damit wurde zunächst eine Stunde bei 500° und sofort anschließend noch eine Stunde bei 600° reduziert. Danach war die Reduktion in Übereinstimmung mit der Erwartung vollständig.

---

[1] Dieses Blei war durch vollständige Reduktion von reinstem Bleioxyd hergestellt worden. Die oben beobachteten Gewichtsverluste sind also nicht etwa auf Reduktion geringer Oxydgehalte zurückzuführen.

[2] Vgl. Harteck, P.: Z. physik. Chem. **134**, 1, 10 (1928). Ferner D'Ans-Lax: Taschenbuch 1943, 864.

[3] Eine Zusammenstellung von Literatur zur thermischen Gasentmischung findet man bei Schäfer, H: Z. anorg. Chem., im Druck.

Einzelheiten: 5 g Substanz wurden in ein Porzellanschiffchen von etwa 72 mm Länge, 15 mm Breite und 14 mm Höhe eingewogen und in das Quarzglasrohr (lichter Durchmesser etwa 28 mm) eingesetzt. Die Ofenlänge betrug 300 mm.

Schema der Apparatur:

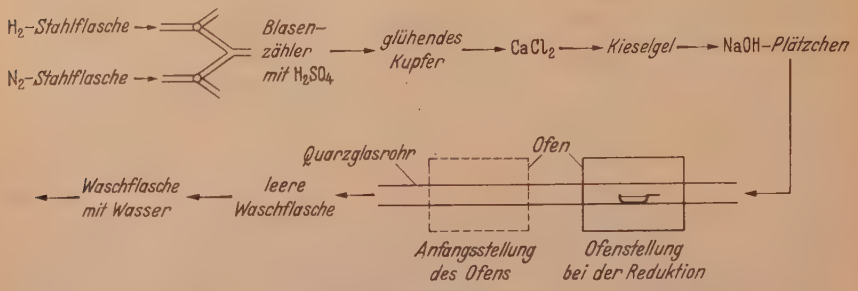


Abb. 1. Schema der Apparatur.

Nachdem die Luft durch Stickstoff und dieser wieder durch Wasserstoff verdrängt war, wurde der schon auf Versuchstemperatur befindliche Ofen über das Schiffchen geschoben. Der Wasserstoff strömte mit einer Geschwindigkeit von etwa 100 Blasen = 10 ml in der Minute. Zunächst wurde 1 Stunde bei 500° C vorreduziert[1], danach sofort die Temperatur auf 600° C erhöht und bei dieser Temperatur noch eine weitere Stunde im Wasserstoffstrom erhitzt. Anschließend wurde der Ofen zurückgefahren, die Substanz im Wasserstoffstrom abgekühlt, der Wasserstoff durch Stickstoff verdrängt und das Schiffchen herausgenommen. Das Blei liegt jetzt – wenn das reduzierte Präparat sehr rein war – in großen *silberglänzenden Kugeln* vor[2]. Bei nochmaligem einstündigem Erhitzen der Proben im Wasserstoffstrom auf 600° C bleibt das Gewicht in der Regel konstant (Gewichtsänderung kleiner als 0,01 %)[3].

D. Analysenergebnisse.

Zur Kontrolle des Verfahrens haben wir zunächst *reines Bleioxyd* analysiert. Das Bleioxyd war auf folgendem Wege gewonnen worden: Bleimennige mit den unter A angegebenen Verunreinigungen wurde in Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd gelöst und die filtrierte Lösung eingedampft. Das so gewonnene Bleinitrat wurde dreimal aus Wasser umkristallisiert und aus seiner Lösung schließlich das Blei mit gasförmigem Ammoniak als Hydroxyd gefällt. Das gut ausgewaschene Hydroxyd wurde bei 575° C im elektrischen Ofen in Oxyd verwandelt. Zur Entfernung überschüssigen Sauerstoffs wurden 5 g dieses Bleioxyds in der geschilderten Apparatur bei

[1] Dadurch wird, insbesondere bei Mennigeproben, die erste Reaktion nicht zu heftig. Auch bei 500° läßt sich die Reduktion zu Ende führen.

[2] Nach STAS (vgl. KAHLBAUM, W. A., K. ROTH u. P. SIEDLER: Z. anorg. Chem. 29, 177, 278 (1902)) gilt als Erkennungszeichen für reines Blei, daß es mit konvexer Oberfläche schmilzt und sehr weich und weiß ist. Schon sehr geringe Verunreinigungen verursachen ein andersartiges Verhalten. Vgl. noch die folgenden Analysen von p.a. PbO und p.a. PbO_2.

[3] Zur Reinigung der Schiffchen schmelzt man zuerst das Blei über der Flamme heraus und kocht dann mit Salpetersäure und schließlich mit Wasser aus.

600° C im langsamen Stickstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz erhitzt[1]. Anschließend erfolgte die Reduktion des so gewonnenen, rein gelben Bleioxyds mit Wasserstoff in der oben beschriebenen Weise. Das Blei war danach zu silberglänzenden Kugeln zusammengeschmolzen.

Für PbO berechnet: 92,83% Pb,
gefunden: 92,82; 92,82; 92,83; 92,83% Pb.

Man erkennt die ausgezeichnete Genauigkeit der Ergebnisse[2].

Von einem *pro-analysi-Bleioxyd des Handels* wurden ebenfalls zwei Bestimmungen durchgeführt. Sie ergaben 92,79; 92,79% Pb. Dabei war dieses Präparat offensichtlich weniger rein als unser selbst hergestelltes PbO, denn das erhaltene Blei war nicht blank und silberglänzend, sondern von stumpfgrauem Aussehen.

Auch ein *käufliches p.-a.-Bleidioxyd* wurde analysiert:

berechnet: 86,62% Pb,
gefunden: 86,30; 86,30% Pb.

Ohne Zweifel ist die Abweichung vom Sollwert auf die nicht streng stöchiometrische Zusammensetzung des Präparats[3] und auf die Gegenwart von Verunreinigungen zurückzuführen. Das ausgewogene Blei war in diesem Fall metallisch-schwarz glänzend.

Analysen von Mennigeproben verschiedener Herkunft mit sehr geringen Gehalten von Fremdmetallen zeigten ebenfalls die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse[4]. Formelreines Pb_3O_4 enthält 90,665% Pb.

---

[1] Der Sauerstoffdruck über $Pb_3O_4 + PbO$ beträgt bei 600° ~ 1 at (Landolt-Börnstein, H. W. 1405; E III, 2553). Über $PbO_{fest} + Pb_{flüss.}$ beträgt der Sauerstoffdruck dagegen bei der gleichen Temperatur nur etwa 10^{-16} at, wie eine thermochemische Näherungsrechnung gezeigt hat. Ein wägbarer Abbau des PbO findet also im N_2-Strom bei 600° C nicht statt.

[2] Es ist bemerkenswert, daß Berzelius die Reduktion von Bleioxyd mit Wasserstoff zu Bleimetall zur Bestimmung des Blei-Atomgewichts herangezogen hat und daß sein Ergebnis erstaunlich gut mit dem modernen Atomgewichtswert übereinstimmt (vgl. Abeggs Handbuch der anorg. Chemie, III 2, 611 ff. (1909)).

[3] Über die Schwierigkeit, ein stöchiometrisch zusammengesetztes PbO_2 zu erhalten und die Zusammensetzung eines käuflichen Präparats, vgl. Krustinsons, J.: Z. Elektrochem. **40**, 246 (1934). Krustinsons hat dabei die Analyse des PbO_2-Präparates durch Reduktion mit Wasserstoff durchgeführt und Resultate erhalten, die zwischen 86,60 und 86,32% Pb schwanken. Er hält die Verdampfung von geringen Mengen Blei bei seiner Reduktion für möglich. Nähere Angaben zum Reduktionsverfahren sind von Krustinsons nicht gemacht worden.

[4] Bei dieser Gelegenheit soll bemerkt werden, daß sich der Bleigehalt der Mennige auch dadurch recht genau ermitteln läßt, daß man die Proben durch Erhitzen in Luft bei 600° C in PbO umwandelt. Die Ergebnisse erreichen die hohe Genauigkeit des beschriebenen Reduktionsverfahrens nicht ganz, vermutlich weil geringe Anteile metallisches Blei nicht völlig in Oxyd übergehen und weil unter Umständen das Bleioxyd beim Erkalten an der Luft erneut geringe Mengen Sauerstoff aufnehmen kann.

Probe 0	gefunden	90,73% Pb
		90,72
		90,73
		90,73
Probe 1	gefunden	90,58
		90,58
Probe 2	gefunden	90,59
		90,60
Probe 3	gefunden	90,65
		90,64
Probe 4	gefunden	90,65
		90,65
Probe 5	gefunden	90,73
		90,74

In allen Fällen bestand das ausgewogene Blei aus silberglänzenden Kugeln.

Die durch Reduktion mit Wasserstoff gewonnenen Analysenwerte unterscheiden sich von den wahren Bleigehalten der Proben im wesentlichen nur um den geringen Betrag, den die Fremdmetalle ausmachen. Dieser Fehler dürfte bei Mennigesorten, die zur Herstellung optischer Gläser dienen, stets kleiner sein als 0,01 bis 0,03%. Beabsichtigt man, den Bleigehalt in weniger reinen Proben genau zu bestimmen, dann empfiehlt es sich, neben der hier beschriebenen Reduktion zu Metall eine Bestimmung der Fremdmetalle durchzuführen, was z. B. vorteilhaft auf polarographischem Wege geschehen könnte[1].

Das beschriebene Verfahren ist in seiner Anwendung nicht auf Bleioxyde beschränkt. Es eignet sich vielmehr auch dazu, den Bleigehalt gewisser organischer Substanzen zu bestimmen. Als Beispiel sei ein Versuch mit *Bleisalicylat* angeführt. Dieses Salz wurde im Schiffchen an der Luft bei 550° C zu Bleioxyd geglüht, das anschließend mit Wasserstoff bei 600° C zu Metall reduziert wurde.

Für Pb $\left[C_6H_4\begin{matrix}OH\\COO\end{matrix}\right]_2 \cdot H_2O$[2] berechnet: 41,49% Pb
gefunden: 41,31; 41,32% Pb.

Auch hier ist das Ergebnis gut reproduzierbar. Die Abweichung vom theoretischen Wert ist wohl durch nicht streng stöchiometrische Zusammensetzung der Substanz bedingt. Diese Bleisalicylat-Analyse wurde insbesondere deshalb hier erwähnt, weil neuerdings J. G. MURGULESCU und F. DOBRESCU[3] Blei quantitativ als basisches Salicylat gefällt haben, das zum Auswiegen in $PbSO_4$ verwandelt wurde. Es könnte, wie der obige Versuch zeigt, auch leicht in metallisches Blei übergeführt werden.

[1] SEMERANO, G.: Chemie **55**, 351 (1942).
[2] Zur Darstellung dieses Salzes vgl. SCHÄFER, H.: Z. anorg. Chem. **250**, 108 (1942)
[3] MURGULESCU, J. G., u. F. DOBRESCU: diese Z. **128**, 203 (1948).

E. Zusammenfassung.

1. Bleioxyde lassen sich ohne wägbare Verdampfungsverluste durch Reduktion mit Wasserstoff quantitativ in metallisches Blei überführen. Die hierfür in Frage kommenden Arbeitsbedingungen wurden kritisch behandelt und festgelegt. Beleganalysen zeigten die gute Genauigkeit des Verfahrens.

2. Das Analysenverfahren läßt sich auf die Bleibestimmung in manchen organischen Substanzen übertragen.

Diese Untersuchung erfolgte im Sommer 1942 im Institut für anorganische Chemie der Universität Jena im Einvernehmen mit dem Glaswerk Schott u. Gen., Jena.

Dr. Harald Schäfer, (14a) Stuttgart-N, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Wiederholdstr. 15.

Ein neues exaktes Schnellbestimmungsverfahren für Bleitetraäthyl in Kraftstoffen.

Die von Ernst Kroeller[1] unter diesem Titel mitgeteilten Untersuchungen sind, wie uns Herr Prof. Dr. K. F. Jahr mitteilt, der Doktordissertation des Herrn Kroeller entnommen. Diese wurde auf Anregung, unter Leitung und persönlicher Mitarbeit des Herrn Prof. Jahr im anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule in Berlin-Charlottenburg in der Zeit von 1942 bis Ende 1944 experimentell durchgeführt, wobei sich Frl. Ingeborg Pernoll im Rahmen ihrer Diplomarbeit beteiligte. Herr Dr. Kroeller bestätigt diesen Sachverhalt im wesentlichen.

Herr Prof. Jahr bittet die Fachgenossen, den angeführten Tatsachen entsprechend, bei jeder Bezugnahme auf das Jodmonochloridverfahren zur Bleitetraäthylbestimmung als Autoren K. F. Jahr, E. Kroeller, I. Pernoll zu nennen.

Die Schriftleitung.

[1] Diese Z. **129**, 6 (1949).

Aus dem Kältelaboratorium der Firma Robert Bosch GmbH., Stuttgart.

Bestimmung von SO_3 und H_2SO_4 im flüssigen Schwefeldioxyd.

Von

Heinz Steinle.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 25. Februar 1949.)

Das Schwefeltrioxyd (SO_3) und die Schwefelsäure (H_2SO_4) führen als Verunreinigungen im Kältemittel Schwefeldioxyd (SO_2) durch Korrosion der Baustoffe zur Zerstörung der Kältemaschinen, wenn ihr Gehalt bestimmte Grenzen übersteigt.

Eisen, Kupfer, Zink und alle anderen metallischen Baustoffe und Oberflächen werden durch Schwefelsäure, vor allem bei gleichzeitiger Anwesenheit selbst kleinster Mengen Wasser unter Bildung von Sulfiden, Sulfiten, Sulfaten und Thiosulfaten angegriffen. Wasser läßt sich aber nie vollständig ausschließen, da das Schwefeldioxyd, das Öl und auch die Oberflächen der Baustoffe trotz sorgfältigster Trocknung stets noch Spuren von Wasser enthalten. Besonders schädlich wirken sich SO_3 und H_2SO_4 in den gekapselten Kältemaschinen aus, in denen die organischen Isolierstoffe (Textilien, Papier, Fiber und Holz) mit dem Schwefeldioxyd und dessen Verunreinigungen in Berührung sind. Diese Isolierstoffe werden von SO_3 und H_2SO_4 unter Freimachung des Zellwassers verkohlt. Dadurch verlieren sie ihre isolierenden Eigenschaften und es erfolgen elektrische Durchschläge, die dann sofort zum Ausfall der Kältemaschinen führen. Das freigewordene Wasser reagiert seinerseits mit dem Schwefeldioxyd unter Bildung von Säure, die dann wieder den Zerstörungsvorgang durch Korrosion fördert. Der ganze Vorgang schreitet unter dem Einfluß der elektrischen Felder lawinenartig fort.

Für die Verunreinigungen von SO_2 wurden deshalb Höchstwerte festgelegt.

Nach den Anforderungen der General Electric Corporation sind in SO_2 zulässig

SO_3 und H_2SO_4	höchstens 10 mg/kg
H_2O	höchstens 50 mg/kg
Fremdgas	höchstens 5 ml in 100 ml flüssigem Schwefeldioxyd
Rückstand	höchstens Spuren.

Die Bestimmung derartig kleiner Mengen von Verunreinigungen erfordert empfindliche und exakte Analysenmethoden.

Der Wassergehalt läßt sich nach der üblichen U-Rohr-Methode mit Phosphorpentoxyd (P_2O_5) oder nach K. Fischer [1] auf etwa 2 mg genau bestimmen. Das Fremdgas wird meist durch Einleiten des gasförmigen Schwefeldioxyds in Kalilauge und volumetrische Bestimmung des unlöslichen Fremdgases bestimmt. Der Rückstand ergibt sich durch Verdampfen einer gewogenen Menge SO_2.

Dagegen bereitet die Bestimmung der Schwefelsäure und vor allem des Schwefeltrioxyds Schwierigkeiten. Die gesamte Schwefelsäure einfach im Rückstand zu bestimmen, ist ungenau. Das Schwefeltrioxyd verdampft fast vollständig mit und macht sich an der feuchten Luft durch die bekannten weißen Nebel bemerkbar. Beim schnellen Verdampfen von SO_2 werden aber auch erhebliche Mengen H_2SO_4 mitgerissen, da die Schwefelsäure fein verteilt im Schwefeldioxyd gelöst ist. Die mitgerissene Schwefelsäure läßt sich verhältnismäßig leicht durch Flüssigkeiten, vor allem beim Durchgang durch poröse Filter, absorbieren. Schwer zu bestimmen ist das Schwefeltrioxyd, zumal man die Aufoxydation auch kleinster Mengen SO_2 zu SO_3 und ihre Mitbestimmung vermeiden muß.

Auf die Schwierigkeiten der Absorption von SO_3-Nebeln haben viele Verfasser hingewiesen [2, 3, 4]. Am besten bewährt hat sich das Absorptionsverfahren von Grote und Krekeler [3], bei dem das Schwefeltrioxyd zunächst angefeuchtet, dann in einer Schott-Filterplatte aggregiert und schließlich in einem geeigneten Lösungsmittel absorbiert wird. Die von Grote und Krekeler angewendete Wasserstoffsuperoxydlösung kommt allerdings nicht in Frage, da durch sie gleichzeitig SO_2 zu SO_3 oxydiert wird. Sie kann z. B. durch 10%ige Ammoniumsulfatlösung ersetzt werden.

Dieses Verfahren ist jedoch infolge der großen anzuwendenden Menge SO_2 sehr langwierig und bei den zu bestimmenden minimalen Mengen H_2SO_4 bzw. SO_3 sehr heikel in der Durchführung. Dabei muß neben dem vom Filter absorbierten Anteil auch die im Rückstand des Verdampfungsgefäßes verbliebene Menge H_2SO_4 berücksichtigt werden. Die Bestimmung geschieht dann nach der üblichen gravimetrischen Methode als $BaSO_4$. Eine Bestimmung dauert etwa 20 bis 24 Stunden und macht das Verfahren zur Reihenuntersuchung von SO_2 zu unwirtschaftlich.

Linde-Methode.

Im Ergänzungsband II zu den Untersuchungsmethoden von Berl-Lunge [4] findet sich folgende kurze Notiz über ein Verfahren zur Bestimmung von SO_3 und H_2SO_4, das aus dem Laboratorium der Fa. Lindes *Eismaschinen* stammt:

„Leicht gelingt die Erfassung der Schwefelsäure, wenn die Flüssigkeit (SO_2) in Gegenwart von Bariumchloridlösung bei einer über 0° C liegenden Temperatur, also unter Druck verdampft wird.

In ein starkwandiges Reagensglas, das mit 10 ml einer 0,1 n Bariumchloridlösung beschickt ist, wird ein zweites kleines Röhrchen gegeben, das die abgemessene Menge von 10–20 ml SO_2 enthält. Das Glas wird dann mit einem Stopfen, der Hahn und Thermometer trägt, verschlossen und in einen Schutzmantel eingesetzt. Nun schüttelt man die beiden Flüssigkeiten gut durch und läßt einen langsamen Strom von Schwefeldioxyd durch den Hahn entweichen, der so reguliert wird, daß die Bariumchloridlösung nicht einfriert. Der erhaltene Bariumsulfatniederschlag wird gewichtsanalytisch bestimmt."

Diese Methode, die in ihrem Grundprinzip sehr einfach ist, erwies sich zur Bestimmung von H_2SO_4 im Schwefeldioxyd als Kältemittel mit nur etwa 10 mg H_2SO_4/kg SO_2 als zu ungenau. Die zur Auswaage gelangenden Mengen $BaSO_4$ waren so gering, daß sie innerhalb der Wägefehler lagen. Deshalb mußte die Apparatur zunächst so durchgebildet werden, daß sie die Anwendung größerer Mengen SO_2 (etwa 150 bis 200 g) gestattet. 200 g SO_2 enthalten bei 10 mg H_2SO_4/kg SO_2 2 mg H_2SO_4, entspr. 4,7 mg $BaSO_4$, eine Menge, die ohne größere Schwierigkeiten wägbar ist.

Das in Abb. 1 skizzierte Gerät hat sich bei mehrjährigen laufenden Untersuchungen gut bewährt. Es besteht aus einem Druckgefäß A von etwa 300 ml Inhalt aus dickwandigem Hartglas mit einem Schliffhahn, dessen Bohrung 5 mm lichte Weite hat. Durch diesen Hahn kann der dünne Stengel des Trichters B zum Einbringen der $BaCl_2$-Lösung eingeführt werden. Zum Verdampfen des Schwefeldioxyds wird der Spritzaufsatz C mit Normalschliff aufgesetzt, um Herausschleudern von Flüssigkeit durch Siedeverzüge von SO_2 zu vermeiden. Hahnküken und Spritzaufsatz sind durch Zugfeder gegen Wegschleudern gesichert.

Die ersten Versuche mit reinstem Schwefeldioxyd, dem berechnete Mengen von SO_3 und H_2SO_4 zugesetzt waren, zeigten, daß die gefundenen Mengen H_2SO_4 wesentlich höher lagen, als den zugesetzten Werten entsprach. Sie lagen um 30 bis 60% zu hoch und es mußte angenommen werden, daß entweder SO_2 direkt zu SO_3 aufoxydiert wurde, oder daß gebildetes Bariumsulfit zu Bariumsulfat oxydiert wurde und den Fehler verursachte. Ansäuern mit Salzsäure oder Essigsäure genügte nicht, um den Fehler merklich zu verringern. Es mußte also versucht werden, die Oxydation durch Anwendung eines Reduktionsmittels, das weder mit SO_2 noch mit H_2SO_4 oder $BaCl_2$ reagiert, zu verhindern.

Als zweckmäßigstes Zusatzmittel zur Vermeidung der Oxydation von SO_2 zu SO_3 erwies sich auch hier der Formaldehyd in seiner handelsüblichen 40%igen wässerigen Lösung (Formol oder Formalin). Er reagiert schwach sauer und wird, da er leicht zu Ameisensäure oxydierbar ist, wegen seiner stark reduzierenden Wirkung vielfach angewendet.

Kurtenacker und Wollak [5] verwenden den Formaldehyd bei der Bestimmung von Sulfat-Ionen neben Sulfiten und anderen Schwefelver-

bindungen. Es entsteht Formaldehyd-Bisulfit, das gegen Sauerstoff und selbst gegen Jod als Oxydationsmittel unempfindlich ist. Aus der Formaldehyd-Bisulfit-Lösung wird auch bei längerem Stehen durch Bariumchlorid kein Bariumsulfat gefällt.

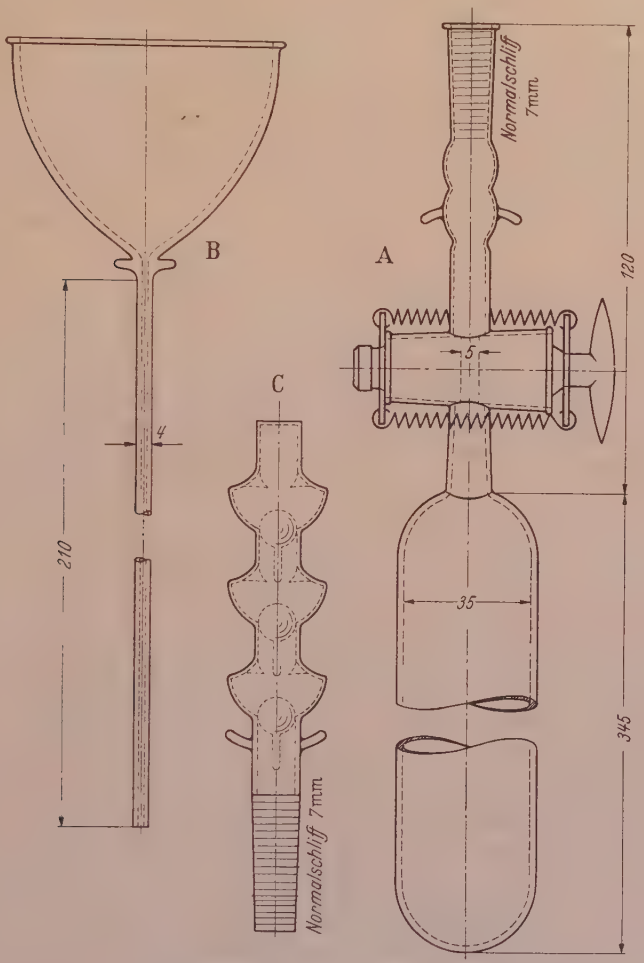


Abb. 1. Gerät zur Bestimmung von SO_3 und H_2SO_4 im flüssigen SO_2.

Dieser Vorgang der Bildung von Formaldehyd-Bisulfit, wodurch das Sulfit-Ion vor Oxydation geschützt wird, kann bei der LINDE-Methode nicht ohne weiteres angenommen werden, da einer Menge von 150 bis 200 g SO_2 nach der später mitgeteilten Arbeitsvorschrift zur LINDE-Methode nur etwa 6 bis 7 g Formaldehyd gegenüberstehen. Dieser kann nur einen Bruchteil des Schwefeldioxyds als Sulfit-Ion binden.

Das Formol wird dem SO_2 zweckmäßig im Gemisch mit der $BaCl_2$-Lösung zugesetzt; dadurch wird die Oxydation von SO_2 zu SO_3 von vornherein verhindert. Setzt man es erst nach dem Abdampfen des Schwefeldioxyds zu, so tritt wiederum der oben erwähnte positive Fehler auf, da SO_3 durch Formaldehyd nicht zu SO_2 reduziert wird. Damit ist gleichzeitig sichergestellt, daß die zu bestimmende Schwefelsäure nicht zu schwefliger Säure reduziert wird und damit bei der Bestimmung verlorengeht.

Das Verfahren, das in der folgenden Ausführung seit langem im Kältelaboratorium der Fa. ROB. BOSCH GmbH. zur laufenden Kontrolle des Schwefeldioxyds angewendet wird, soll auf Grund seines Ursprunges als LINDE-Methode bezeichnet werden.

Arbeitsvorschrift zur LINDE-Methode.

Das Druckgefäß A nach Abb. 1 wird zunächst mit dest. Wasser gründlich gespült und mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Trocknen ist, da mit wäßriger Lösung gearbeitet wird, nicht nötig. Dann werden unter Kühlung mit Trockeneis etwa 150–200 g des zu untersuchenden Schwefeldioxyds flüssig eingefüllt und gewogen. Anschließend führt man den Trichter B durch den Schliffhahn ein und gibt 50 ml einer Mischung von 2 Teilen einer 5%igen $BaCl_2$-Lösung mit 1 Teil 40%igem Formol zu. Der Hahn wird geschlossen und das Schwefeldioxyd mit der Mischung langsam erwärmt. Wenn die $BaCl_2$-Formol-Mischung geschmolzen ist, wird sie mit dem Schwefeldioxyd 1 bis 2 Minuten gründlich durchgeschüttelt. Anschließend wird der Spritzaufsatz aufgesetzt und das Schwefeldioxyd durch leichtes Öffnen des Hahns langsam verdampft, so daß die Temperatur 0° C möglichst nicht unterschreitet. Nachdem alles Schwefeldioxyd verdampft ist, wird die Lösung mit dem $BaSO_4$-Niederschlag vollständig in ein Becherglas gespült und 1–2 Minuten gekocht. Anschließend wird der $BaSO_4$-Niederschlag durch Filtrieren und Veraschen in üblicher Weise quantitativ bestimmt.

Der H_2SO_4-Gehalt ergibt sich dann zu

$$\frac{\text{mg } BaSO_4 \cdot 0{,}4202 \cdot 1000}{\text{g } SO_2\text{-Einwaage}} \text{ in mg } H_2SO_4/\text{kg } SO_2.$$

Versuchsergebnisse.

Die LINDE-Methode zur Bestimmung von SO_3 und H_2SO_4 im flüssigen Schwefeldioxyd dauert etwa 2 Stunden; der Fehler beträgt bei Gehalten unter 10 mg/kg etwa $\pm$ 10%, bei höheren Werten $\pm$ 5%. Die beim Arbeiten mit SO_3 auftretenden ausschließlich negativen Fehler bis — 10% sind auf die Schwierigkeiten in der Handhabung von SO_3 zurückzuführen. Sie dürf-

ten durch Abdampfen von SO_3 oder Wasseraufnahme beim Einwägen entstehen, so daß weniger die gemessenen als vielmehr die berechneten Werte mit Fehlern behaftet sind.

Versuch Nr.	SO_2-Einwaage g	mg H_2SO_4/kg SO_2 zugesetzt	mg H_2SO_4/kg SO_2 gefunden	Abweichung %
51	72	3100	3152	+ 5
52	101	760	778	+ 2,4
53	104	64	62	— 3,1
54	156	22	23	+ 4,5
55	174	14,0	13,3	— 5
56	182	9,2	9,5	+ 3,2
57	189	4,6	4,8	+ 4,3
58	210	3,1	3,6	+16

Versuch Nr.	SO_2-Einwaage g	SO_2 als mgH_2SO_4/kg SO_2 zugesetzt	SO_2 als mgH_2SO_4/kg SO_2 gefunden	Abweichung %
140	61	8297	7780	— 6,2
145	71	2530	2350	— 7,1
151	170	132	118	—10,5
152	133	132	125	— 5,3
154	113	46,2	43,7	— 5,4
155	167	46,2	57,8	+25
156	135	46,2	43,9	— 4,2
149	88	0	2,8	—
150	95	0	4,8	—

Die Ergebnisse zeigen, daß die LINDE-Methode zur Bestimmung sowohl von H_2SO_4 als auch von SO_3 im flüssigen Schwefeldioxyd geeignet ist.

Literatur.

[1] D'ANS, J.: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Erg.-Werk 2. Teil, S. 135 (1939); FISCHER, K.: Z. angew. Chem. **48**, 394 (1935); vgl. diese Z. **105**, 287 (1936). – [2] BAUMGARTEN, P.: Die Chemie **55**, 115 (1943); REMY, H.: Z. angew. Chem. **46**, 610 (1933); REMY, H., u. C. BEHRE: Kolloid-Z. **71**, 129 (1935); REMY, H., u. W. SEEMANN: Kolloid-Z. **72**, 3 u. 279 (1936); REMY, H., W. SEEMANN, A. PANCERAM, H. FRIEDLAND: Trans. Faraday Soc. **32**, 1185 (1936). – [3] GROTE, W., u. H. KREKELER: Z. angew. Chem. **46**, 106 (1933); vgl. diese Z. **98**, 463 (1934). – [4] D'ANS, J.: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Erg.-Werk 2. Teil, S. 137 (1939). – [5] KURTENACKER, A., u. R. WOLLAK: diese Z. **71**, 37 (1927).

Dr. HEINZ STEINLE, i. F. Robert Bosch GmbH., (14a) Stuttgart, Forststraße 9.

Aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Quantitative Bestimmung der Polythionate (Trithionat, Tetrathionat, Pentathionat und Hexathionat) nebeneinander.

Von

Margot Goehring, Ursula Feldmann und Wolfgang Helbing.

(Eingegangen am 1. Februar 1949.)

Zur Bestimmung der Polythionate nebeneinander und neben Sulfit und Thiosulfat haben A. Kurtenacker und seine Mitarbeiter[1] ein Analysenverfahren ausgearbeitet, das darauf beruht, daß man die Polythionate mit Sulfit, mit Cyanid und mit Sulfid umsetzt. Das bei diesen Reaktionen entstehende Thiosulfat wird titriert.

Durch Alkalisulfit werden die Polythionate mit mehr als drei Schwefelatomen im Molekül zu Trithionat und zu Thiosulfat abgebaut[2]:

$$S_6O_6'' + 3\,SO_3'' = S_3O_6'' + 3\,S_2O_3'' \qquad (1)$$

$$S_5O_6'' + 2\,SO_3'' = S_3O_6'' + 2\,S_2O_3'' \qquad (2)$$

$$S_4O_6'' + \;\;SO_3'' = S_3O_6'' + \;\;S_2O_3''. \qquad (3)$$

Den Sulfitüberschuß kann man mit Formaldehyd binden[3], und das entstandene Thiosulfat kann man dann mit Jod titrieren[4]. 10 ml 0,1 n Jodlösung entsprechen 1 mmol S_4O_6'', 1/2 mmol S_5O_6'' oder 1/3 mmol S_6O_6''.

Mit Alkalicyanid reagieren die Polythionate in wäßriger Lösung nach den Umsatzgleichungen:

$$S_6O_6'' + 5\,CN' + H_2O = S_2O_3'' + SO_4'' + 3\,SCN' + 2\,HCN \qquad (4)$$

$$S_5O_6'' + 4\,CN' + H_2O = S_2O_3'' + SO_4'' + 2\,SCN' + 2\,HCN \qquad (5)$$

$$S_4O_6'' + 3\,CN' + H_2O = S_2O_3'' + SO_4'' + \;\;SCN' + 2\,HCN. \qquad (6)$$

[1] Vgl. Kurtenacker, A.: Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels, Stuttgart 1938.

[2] Zu den Reaktionen vgl. z. B. Colefax, A.: J. Chem. Soc. London **93**, 798 (1908); Foerster, F., u. K. Centner: Z. anorg. Chem. **157**, 45 (1926); Stamm, H., O. Seipold u. M. Goehring: Z. anorg. Chem. **247**, 277 (1941).

[3] Kurtenacker, A.: Diese Z. **64**, 56 (1924).

[4] Raschig, F.: Z. angew. Chem. **33**, 260 (1920); vgl. diese Z. **67**, 65 (1925/26); Kurtenacker, A.: Z. anorg. Chem. **134**, 265 (1924); Kurtenacker, A., u. E. Goldbach: Z. anorg. Chem. **166**, 177 (1927); vgl. diese Z. **75**, 416 (1928).

Das entstehende Thiosulfat kann jodometrisch erfaßt werden. 10 ml 0,1 n Jodlösung entsprechen 1 mmol S_4O_6'', 1 mmol S_5O_6'' oder 1 mmol S_6O_6''[1].

Mit Alkalisulfid setzen sich die Polythionate nach

$$S_nO_6'' + S'' = 2\,S_2O_3'' + (n-3)\,S \qquad (7)$$

um[2]. Titriert man das Thiosulfat nach dem Entfernen des überschüssigen Sulfids, so entsprechen 10 ml 0,1 n Jodlösung 1/2 mmol S_3O_6'', 1/2 mmol S_4O_6'', 1/2 mmol S_5O_6'' oder 1/2 mmol S_6O_6''.

Aus den Ergebnissen dieser Titrationen kann man den Gehalt der untersuchten Lösung an S_3O_6'' ohne weiteres berechnen. Von den höheren Polythionaten, S_4O_6'', S_5O_6'' und S_6O_6'' kann man die Summe der vorhandenen Millimole und den mittleren Schwefelgehalt bestimmen. Exakte Angaben über den Gehalt der Lösung an dem einzelnen höheren Polythionat kann man aber nur dann machen, wenn nur zwei verschiedene Polythionate nebeneinander zugegen sind, also z. B. S_4O_6'' neben S_5O_6'' oder S_5O_6'' neben S_6O_6'' oder S_4O_6'' neben S_6O_6''. Um alle drei höheren Polythionate nebeneinander zu bestimmen, braucht man noch eine weitere unabhängige Bestimmungsgleichung, also eine weitere Titrationsmethode.

Eine solche Methode schien uns zu gewinnen zu sein, wenn wir das Polythionatgemisch mit verdünnter Lauge reagieren ließen. Bei Zusatz von OH' setzen sich S_6O_6'', S_5O_6'' und S_4O_6'' in der Kälte rasch um[3]:

$$S_6O_6'' = S_5O_6'' + S \qquad (8)$$

$$2\,S_5O_6'' + 6\,OH' = 5\,S_2O_3'' + 3\,H_2O \qquad (9)$$

$$4\,S_4O_6'' + 6\,OH' = 5\,S_2O_3'' + 2\,S_3O_6'' + 3\,H_2O. \qquad (10)$$

S_3O_6'' ist in verdünnt alkalischer Lösung hinreichend beständig[4]; erst in stark alkalischem Medium zerfällt es nach:

$$2\,S_3O_6'' + 6\,OH' = 4\,SO_3'' + S_2O_3'' + 3\,H_2O^5. \qquad (11)$$

---

[1] Kurtenacker, A., u. A. Fritsch: Z. anorg. Chem. **117**, 202, 262 (1921); vgl. diese Z. **63**, 189 (1923); Kurtenacker, A., u. K. Bittner, Z. anorg. Chem. **142**, 119 (1925); vgl. diese Z. **68**, 178 (1926).

[2] Vgl. Chancel, G., u. E. Diacon: Compt. rend. **56**, 710 (1863); J. prakt. Chem. **90**, 55 (1863); Spring, W.: Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 1160 (1874); Sander, A.: Chem. Ztg. **41**, 657 (1917); Hansen, Ch. J.: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 817 (1933); Kurtenacker, A., u. E. Goldbach a. a. O.

[3] Goehring, M., W. Helbing u. I. Appel: Z. anorg. Chem. **254**, 185 (1947).

[4] Vgl. Kurtenacker, A., A. Mutschin u. F. Stastny: Z. anorg. Chem. **224**, 399 (1935); Goehring, M., W. Helbing u. I. Appel a. a. O.

[5] Fordos u. Gélis: J. prakt. Chem. **50**, 86 (1850); Ann. Chim. physique [3] **28**, 451 (1850); Kurtenacker, A., u. M. Kaufmann: Z. anorg. Chem. **148**, 369 (1925); Riesenfeld, E. H., u. G. W. Feld: Z. anorg. Chem. **119**, 225 (1921); vgl. diese Z. **67**, 65 (1925/26).

Arbeitete man unter Bedingungen, unter denen das Trithionat nicht angegriffen wurde, so mußte es nach einem Umsatz mit Natronlauge grundsätzlich möglich sein, entweder das nach (9) und (10) entstandene Thiosulfat zu titrieren oder durch Kombination eines Cyanid- und eines Sulfidabbaus das aus dem S_4O_6'' nach (10) entstandene Trithionat zu ermitteln.

Ausführung der Versuche.

Zu den Versuchen verwendeten wir die reinen Kaliumsalze der einzelnen Polythionate[1]. Die Salze waren frei von Thiosulfat oder Sulfit. Wir lösten das Salzgemisch zu 200 ml und verwendeten zu jeder Einzeltitration 20 ml.

1. Wir führten zunächst den Sulfitabbau, den Cyanidabbau und den Sulfidabbau nach Kurtenacker durch.

a) Sulfitabbau: Man versetzt die Polythionatlösung mit 30 ml einer etwa 0,4 n Natriumsulfitlösung, macht gegen Phenolphthalein alkalisch und läßt das Reaktionsgemisch 5 Minuten stehen. Dann versetzt man mit 5 ml Formaldehydlösung (etwa 40%ig) und säuert mit 20 ml Essigsäure (10%ig) an. Nun wird sofort mit 0,1 n Jodlösung und Stärke als Indikator titriert. Verbrauch: c ml 0,1 n Jodlösung.

b) Cyanidabbau: Man verdünnt die Polythionatlösung mit Wasser auf etwa 200 ml, dann versetzt man mit 7 ml Kaliumcyanidlösung (10%ig), macht, wenn nötig, gegen Phenolphthalein alkalisch und läßt 5 Minuten stehen. Unter gutem Umschütteln gibt man dann nacheinander 5 ml Formaldehydlösung (40%ig) und 5 ml Schwefelsäure (1 : 4) zu. Man titriert sofort mit 0,1 n Jodlösung, bis die Blaufärbung der Stärke 5 Minuten lang bestehen bleibt. Verbrauch: d ml 0,1 n Jodlösung.

c) Sulfidabbau: Zu der Polythionatlösung setzt man genau 20 ml einer etwa 0,4 n Polysulfidlösung. Man macht die Flüssigkeit gegen Phenolphthalein alkalisch und erhitzt dann 10 Minuten lang bis nahe zum Sieden. Man läßt die Flüssigkeit abkühlen und versetzt dann langsam unter gutem Schütteln mit 40 ml einer frisch bereiteten Aufschlämmung von Zinkcarbonat. (Zur Herstellung dieser Lösung mischt man 20 ml einer Lösung von 20 g Na_2CO_3 in 200 ml Wasser mit 20 ml einer Lösung von 40 g $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$ in 200 ml Wasser.) Man füllt auf 250 ml mit Wasser auf und filtriert die Flüssigkeit durch ein trockenes Filter. Einen aliquoten Teil der Lösung – zweckmäßig 100 ml – säuert man mit 20 ml Essigsäure (10%ig) an. Man titriert dann mit 0,1 n Jodlösung und Stärke als Indikator. Verbrauch (bezogen auf die Gesamtmenge von 250 ml): e_2 ml 0,1 n Jodlösung. Mit 20 ml der Polysulfidlösung stellt man ohne Zusatz von Polythionat einen Blindversuch an, den man im übrigen genau so behandelt, wie es bei dem eigentlichen Sulfidabbau geschieht. Verbrauch: e_1 ml 0,1 n Jodlösung. Das bei dem Sulfidabbau entstandene Thiosulfat entspricht $e_2 - e_1 = e$ ml 0,1 n Jodlösung.

2. Der Abbau durch Natronlauge:

a) Die Polythionatlösung wird auf etwa 50 ml mit Wasser verdünnt. Man läßt dann aus einer Bürette unter dauerndem Umschwenken soviel 0,5 n Natronlauge zufließen, daß für je 1 mmol höheres Polythionat (S_4O_6'', S_5O_6'' oder S_6O_6'') 10 bis 13 ml 0,5 n Natronlauge zugesetzt sind. Da das Ergebnis des Cyanidabbaus unmittelbar die vorhandenen mmol höheres Polythionat anzeigt, kann man sich daraus leicht die notwendige Menge

[1] Zur Darstellung von $K_2S_3O_6$ und $K_2S_4O_6$ vgl. Stamm, H., M. Goehring u. U. Feldmann: Z. anorg. Chem. **250**, 226 (1942). Zur Darstellung von $K_2S_5O_6$ und $K_2S_6O_6$ vgl. Goehring, M., u. U. Feldmann: Z. anorg. Chem. **257**, 223 (1948).

an Natronlauge berechnen. Für je 10 ml beim Cyanidabbau (d) verbrauchte 0,1 n Jodlösung gibt man 10 bis 13 ml 0,5 n Natronlauge zu. Das Reaktionsgemisch bleibt nun 10 Minuten lang stehen, und dann titriert man mit 0,1 n Salzsäure bis zur Entfärbung von Phenolphthalein. Nach Zusatz von Stärkelösung wird nun sofort mit 0,1 n Jodlösung bis zur Blaufärbung titriert. Verbrauch: f ml 0,1 n Jodlösung.

b) Die nach 2a austitrierte Lösung wird mit 20 ml einer etwa 0,4 n Natriumpolysulfidlösung versetzt. Dann verfährt man weiter, wie das oben bei dem Sulfidabbau beschrieben ist. Verbrauch (nach Berücksichtigung des Blindverbrauches der 20 ml Sulfidlösung): g ml 0,1 n Jodlösung.

c) Eine weitere mit Lauge wie oben beschrieben umgesetzte Probe wird mit Säure austitriert. Dann versetzt man mit 5 ml Formaldehydlösung (40%ig) und wieder mit Lauge bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein. Man läßt einige Minuten stehen, säuert dann mit 20 ml Essigsäure (10%ig) an und titriert mit 0,1 n Jodlösung. Verbrauch: f_1 ml 0,1 n Jodlösung. Wenn der Laugenabbau richtig durchgeführt war, so darf die Abweichung zwischen f und f_1 nur ganz klein sein; ist sie größer als etwa 0,2 ml 0,1 n Jodlösung, so ist das ein Zeichen dafür, daß der Laugenabbau mißlungen ist, und daß sehr wahrscheinlich etwa vorhandenes Trithionat nach Gleichung (11) mit abgebaut worden ist.

Der Gehalt an Polythionat läßt sich auf Grund der folgenden Gleichungen berechnen:

$$\text{(A) mmol Trithionat} = \frac{e - 2d}{20} \quad \text{oder}$$

$$\text{(B) mmol Trithionat} = \frac{0{,}5\,g - 0{,}1\,f - d}{10},$$

$$\text{(C) mmol Tetrathionat} = \frac{2d - 0{,}8f}{10} \quad \text{oder}$$

$$\text{(D) mmol Tetrathionat} = \frac{g + 2d - e - f}{10},$$

$$\text{(E) mmol Pentathionat} = \frac{1{,}6f - c - d}{10} \quad \text{oder}$$

$$\text{(F) mmol Pentathionat} = \frac{2f + 2e - d - c - 2g}{10}.$$

$$\text{(G) mmol Hexathionat} = \frac{c - 0{,}8f}{10} \quad \text{oder}$$

$$\text{(H) mmol Hexathionat} = \frac{c + g - e - f}{10}.$$

Ist kein Trithionat vorhanden, so vereinfachen sich die Gleichungen etwas. An Stelle der Gleichungen D, F und H kann man benutzen:

$$\text{(J) mmol Tetrathionat} = \frac{g - f}{10},$$

$$\text{(K) mmol Pentathionat} = \frac{3d + 2f - c - 2g}{10},$$

$$\text{(L) mmol Hexathionat} = \frac{c + g - 2d - f}{10}.$$

Wir untersuchten zunächst, ob unter den Versuchsbedingungen Trithionat durch Lauge mit abgebaut wird; wie Tabelle 1 zeigt, ist das nicht der Fall, wenn man Versuchszeit und Laugenkonzentration so wählt, wie das beschrieben ist. Nur wenn man einen wesentlich größeren Laugenüberschuß verwendet, wird Trithionat angegriffen (Versuch 4).

Tabelle 1.

Vers. Nr.	Angewandt mmol S_3O_6''	Zugesetzt ml 0,1 n NaOH-Lösung.	Verbraucht ml 0,1 n Salzsäure	Nach dem Laugenabbau gefunden mmol S_3O_6''
1	1,05	20,0	19,8	1,08
2	0,98	30,0	29,7	0,97
3	0,63	30,0	29,9	0,61
4	1,05	100,0	95,2	0,72

In Tabelle 2 sind Beleganalysen zusammengestellt für die Titration von höheren Polythionaten nebeneinander bei Abwesenheit von Trithionat; Tabelle 3 zeigt analoge Versuche bei Anwesenheit von Trithionat.

Tabelle 2.

Vers. Nr.	Angewandt mmol in 200 ml			Gefunden mmol in 200 ml Lösung					
	S_4O_6''	S_5O_6''	S_6O_6''	S_4O_6''	S_5O_6''	S_6O_6''	S_4O_6''	S_5O_6''	S_6O_6''
				ber. nach C, E, G			ber. nach J, K, L		
5	3,11	4,08	2,68	3,23	4,30	2,43	2,29	6,22	1,49
6	4,38	2,89	3,09	3,90	2,20	3,35	5,20	1,60	3,65
7	3,07	8,42	6,31	4,10	6,35	7,30	3,05	8,55	6,25

Vers. Nr.	Berechnet für 20 ml Lösung				Titriert ml auf 20 ml Lösung			
	c	d	f	g	c	d	f	g
5	19,31	9,87	20,79	23,90	19,20	10,00	20,95	23,24
6	19,43	10,36	20,42	24,80	19,35	10,45	20,05	25,25
7	38,84	17,80	39,68	42,75	38,90	17,85	39,50	42,55

Wie man sieht, stimmen die titrierten Werte mit den einzelnen theoretisch zu erwartenden Titrationswerten recht gut (auf etwa 1%) überein. Da aber bei der Berechnung des Gehaltes der Lösung an dem einzelnen Polythionat die einzelnen Titrationswerte addiert werden müssen und z. T. auch mit dem Faktor 2 multipliziert werden, ist das Endergebnis mit erheblich größeren Fehlern behaftet. Will man genauere Ergebnisse erzielen, so muß man

Tabelle 3.

Vers. Nr.	Angewandt mmol in 200 ml				Gefunden mmol in 200 ml Lösung							
	S_3O_6''	S_4O_6''	S_5O_6''	S_6O_6''	S_3O_6''	S_4O_6''	S_5O_6''	S_6O_6''	S_3O_6''	S_4O_6''	S_5O_6''	S_6O_6''
					ber. nach A, C, E, G				ber. nach B, D, F, H			
8	4,09	7,25	4,63	6,05	4,08	7,20	5,00	5,70	3,70	6,50	6,60	5,00
9	7,12	3,41	6,07	5,11	7,45	2,80	7,00	4,65	7,08	2,05	8,50	3,90
10	8,02	7,11	4,34	4,08	7,98	7,05	5,11	3,55	8,05	7,20	4,80	3,70
11	6,43	5,82	7,10	5,31	6,27	5,72	7,65	4,97	6,42	6,05	6,95	5,30

Vers. Nr.	Berechnet für 20 ml Lösung					Titriert ml auf 20 ml Lösung				
	c	d	f	g	e	c	d	f	g	e
8	34,66	17,93	35,76	51,19	44,04	34,70	18,10	36,20	50,85	44,35
9	30,87	14,59	32,19	49,85	43,43	30,75	14,45	32,65	49,60	43,80
10	28,04	15,53	29,95	53,09	47,00	27,90	15,70	30,45	53,60	47,35
11	35,96	18,23	38,28	56,96	49,32	35,85	18,30	38,60	57,15	49,15

die einzelnen Abbaumethoden – und ganz besonders den Laugenabbau – *mehrmals* durchführen und den Mittelwert von mehreren Titrationen der Berechnung des Polythionatgehaltes zugrunde legen. Ein Beispiel für ein derartiges Verfahren zeigt die Tabelle 4.

Tabelle 4.

	Angew. mmol	Gefunden mmol										Mittelwert	
		I_A	I_B	II_A	II_B	III_A	III_B	IV_A	IV_B	V_A	V_B		
S_3O_6''	6,43	6,23	6,12					6,27	6,42			6,25	6,27
S_4O_6''	5,82	5,88	5,40	5,60	5,30	5,88	5,45	5,72	6,05	5,72	6,20	5,76	5,74
S_5O_6''	7,10	7,30	8,15	7,95	8,45	7,30	8,15	7,65	6,95	7,65	6,63	7,57	7,57
S_6O_6''	5,31	5,13	4,70	4,80	4,45	5,13	4,70	4,97	5,30	4,97	5,45	5,00	4,99

In Tabelle 4 sind die mit dem Index A bezeichneten Werte nach den Gleichungen A C, E, G berechnet worden, die mit dem Index B bezeichneten Werte nach den Gleichungen B, D, F, H.

Das Titrationsverfahren läßt sich auch verwenden, wenn die Polythionatlösung neben S_3O_6'', S_4O_6'', S_5O_6'' und S_6O_6'' auch HSO_3' und S_2O_3'' enthält. In diesem Fall titriert man die neutralisierte Lösung zuerst direkt mit 0,1 n Jodlösung; Verbrauch a ml 0,1 n Jodlösung. Eine zweite Probe versetzt man mit 5 ml einer 40%igen Formaldehydlösung, man macht gegen Phenolphthalein alkalisch, läßt 5 Minuten stehen und säuert dann mit 20 ml 10%iger Essigsäure an. Man titriert mit 0,1 n Jodlösung; Verbrauch: b ml. Man berechnet:

$$\text{mmol } HSO_3' = \frac{a-b}{20},$$

$$\text{mmol } S_2O_3'' = \frac{b}{10}.$$

Den Sulfitabbau führt man durch, wie das oben beschrieben ist. Vor der Durchführung des Cyanidabbaus, des Sulfidabbaus und des Laugenabbaus muß man die zu untersuchende Lösung mit Jod austitrieren. Man muß das vorhandene HSO_3' entfernen, da beim Alkalischmachen der Lösung die höheren Polythionate sonst sofort durch Sulfit abgebaut werden würden. Die Gleichungen für die Berechnung des Gehaltes an Polythionaten lauten in diesem Falle:

$$\text{mmol } S_3O_6'' = \frac{e - 2d}{20},$$

$$\text{mmol } S_4O_6'' = \frac{2d - 0{,}8f - 0{,}5b}{10},$$

$$\text{mmol } S_5O_6'' = \frac{1{,}6f + 0{,}5b - c - d}{10},$$

$$\text{mmol } S_6O_6'' = \frac{c - 0{,}8f - 0{,}5b}{10}.$$

Prof. Dr. MARGOT GOEHRING, (17a) Heidelberg, Chem. Institut der Universität, Akademiestraße 5.

Aus dem Institut für Ernährung und Verpflegungswissenschaft in Potsdam-Rehbrücke.

Verhalten der Saccharose bei technologischen Prozessen.

I. Modellversuche in saurer Lösung.

Von

KURT TÄUFEL

in Gemeinschaft mit H. BURMEISTER.

(Eingegangen am 25. Januar 1949.)

Die Saccharose, die hinsichtlich ihres Aufbaues nach W. N. HAWORTH bekanntlich als Disaccharid dem Trehalosetyp angehört und deren Glucoseanteil den pyranosiden, deren Fructoseanteil den furanosiden Ring enthalten, stellt unmittelbar als Disaccharid bzw. in Gestalt der durch Inversion in saurer Lösung leicht daraus hervorgehenden Monohexosen ein chemisch sehr reaktionsfähiges System dar. Im Schrifttum liegen zahlreiche Arbeiten vor, die sich mit dem Studium des Verhaltens in alkalischer oder saurer

Lösung sowie unter dem Einfluß erhöhter Temperaturen befassen. Es treten dabei Isomerisierungen ein (Umlagerung nach Lobry de Bruyn und A. van Ekenstein; Mutarotation). Durch Lösungsversuche der Saccharose in „schwerem" Wasser konnten C. Fredenhagen und K. F. Bonhoeffer[1] zeigen, daß dabei ein Austausch der im Zucker an Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome gegen „schweren" Wasserstoff erfolgt. Mit steigender Temperatur (bereits bei 55° C) findet nach G. Titani und K. Soto[2] weiterhin ein Austausch der Sauerstoffatome gegen „schweren" Sauerstoff statt. Vor einiger Zeit zeigten O. Spengler und F. Tödt[3], daß Glucose in schwach alkalischer Boraxpufferlösung in Abhängigkeit vom p_H-Wert eine reversible Abnahme der optischen Drehung erleidet und daß die Titration solcher Lösungen mit Salzsäure nur über gewisse Zwischenstufen zu einem Endwert führt.

Es ist ferner seit langem bekannt, daß sich je nach Art und Intensität der einflußnehmenden Faktoren Zersetzungsvorgänge abspielen, die zu einer Schar von Abbauprodukten führen können (Oxymethylfurfurol, Furfurol, Lävulinsäure (R. Pummerer[4]), Milchsäure, Methylglyoxal, Acetoin, Diacetyl, gefärbte Stoffe, wasserunlösliche Stoffe (Huminstoffe) usw.). Die β-Glucose geht bei der Vakuum-Destillation nach P. Karrer und Mitarbeitern teilweise in das Glucoseanhydrid Lävoglucosan über.

Aber auch aufbauende Prozesse können erfolgen. So konnte A. Wohl[5] schon vor langen Jahren zeigen, daß bei der Hydrolyse von Di- und Polysacchariden die entstandenen Monosaccharide teilweise zu höhermolekularen Gebilden dextrinartiger Natur umgewandelt werden; nach ihm werden vor allem aus Fructose in konzentrierter Lösung in Gegenwart sehr geringer Säuremengen solche Aufbauprodukte gebildet. Diese Feststellung steht im Einklang mit den Angaben von G. Bruhns[6], wonach aus reinem Zucker hergestellte Kunsthonige fast ohne Ausnahme mehr oder minder große Mengen dextrinähnlicher Stoffe enthalten, die in erster Linie der leicht zu verändernden Fructose entstammen (Lävulosin), während Glucosin aus Glucose in wesentlich geringeren Mengen anwesend ist. J. Fiehe und W. Kordatzki[7] bestätigen diesen Befund, der gleichzeitig die Feststellungen von F. Auerbach und E. Bodländer[8] verständlich macht, wonach Kunsthonige meist erheblich weniger Fructose als Glucose enthalten.

Bei der Vielheit der möglichen Umsetzungen nimmt es nicht wunder, daß das Verhalten der Saccharose und ihrer Hydrolysierungsprodukte nur

[1] Z. physik. Chem. Abt. A. **181**, 395 (1938).
[2] Proc. Imp. Acad. (Tokyo) **16**, 398 (1940).
[3] Z. d. Wirtschaftsgruppe Zuckerindustrie **93**, 188 (1943).
[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 999 (1923).
[5] Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2084 (1890).
[6] Chem. Ztg. **45**, 661, 681, 685, 711 (1921); Z. angew. Chem. **35**, 9, 61, 70, 77 (1922).
[7] Z. Unters. Lebensm. **55**, 602 (1928).
[8] Z. Unters. Lebensm. **47**, 233 (1924).

lückenhaft überschaut und beurteilt werden kann. Abgesehen von der unbefriedigenden Durchsichtigkeit der Verhältnisse in theoretischer Hinsicht führt dies auch immer wieder zu technologischen Unstimmigkeiten insofern, als die nach den üblichen analytischen Verfahren ermittelten Mengen von Saccharose bzw. Glucose und Fructose, bezogen auf den Einsatz an Zucker und den Gehalt im Fertigprodukt, Diskrepanzen aufweisen. Man kennt dies bei Kunsthonig; eigene Erfahrungen, worüber später zu berichten sein wird, wurden bei Marmelade gesammelt.

Von dieser Sachlage ausgehend, erschien es wünschenswert, an Hand einfacher, durchsichtiger Modellversuche weitere Untersuchungen zur Klärung der Verhältnisse durchzuführen. Hierüber wird nachstehend in einer ersten Publikation berichtet.

I. Ergebnisse und Schlußfolgerungen.

Unter Hintansetzung präparativer und konstitutioneller Betrachtungen wurde eine etwa 50%ige Lösung von reiner Saccharose – Eigenschaften vgl. Tabelle 1 – hergestellt, mit Schwefelsäure auf einen p_H-Wert von 2,4 (Foliencolorimeter) eingestellt[1] und nach einer Erhitzungszeit von 0, 1, 2, 4 und 8 Stunden differenzierend analytisch unter Anlehnung an die Arbeitsweise nach C. J. KRUISHEER[2] untersucht. Die reduzierende Eigenschaft wurde jeweils nach dem Verfahren von LUFF-SCHOORL[3] ermittelt; über

Tabelle 1. *Analytische Kennzeichnung der Saccharoselösung.* (Einwaage etwa 400 g Saccharose/400 ml Wasser.)

Qualitative Probe	Ergebnis	Quantitative Probe	Ergebnis
Farbe	klar, farblos bis ganz schwach hellgelblich	Invertzucker, Reduktion vor Hydrolyse	0,0%
Furfurol	negativ	Fructose, vor Hydrolyse	0,0%
Oxymethylfurfurol	negativ	Invertzucker, Reduktion nach Hydrolyse (10 Min. bei 68–70°)	54,4%
Methylglyoxal (Jodoformprobe)	negativ	Fructose nach Hydrolyse (10 Min. bei 68–70°)	27,1%
Diacetyl	negativ		
Acetoin	negativ	p_H-Wert der Lösung	2,4%

[1] Dieser p_H-Wert sowie die hohe Zuckerkonzentration wurden im Hinblick auf Marmelade usw. ausgewählt.

[2] Z. Unters. Lebensm. **58**, 261, 282 (1929); vgl. diese Z. **82**, 326 (1930).

[3] Vgl. diese Z. **82**, 326 (1930).

Einzelheiten ist im experimentellen Teil Näheres ausgeführt. Bei der Darstellung der Versuchsergebnisse der benutzten Lösung, 54,4%ig in bezug auf Invertzucker, entsprechend 51,7% Saccharose, wurden folgende Abkürzungen verwendet. Die aus dem Reduktionsvermögen errechneten Zahlenwerte stellen Prozente der Lösung an Invertzucker, Fructose bzw. Glucose dar:

R_1: Reduktion vor der Hydrolyse, berechnet als Invertzucker
G_1: Glucose vor der Hydrolyse
F_1: Fructose vor der Hydrolyse
R_2: Reduktion nach schwacher Hydrolyse[1] (10 Min. bei 68–70° C), berechnet als Invertzucker
G_2: Glucose nach schwacher Hydrolyse (10 Min. bei 68–70° C)
F_2: Fructose nach schwacher Hydrolyse (10 Min. bei 68–70° C)
R_3: Reduktion nach schwacher Hydrolyse (3 Std. bei 68–70 ° C), berechnet als Invertzucker
G_3: Glucose nach schwacher Hydrolyse (3 Std. bei 68–70° C)
F_3: Fructose nach schwacher Hydrolyse (3 Std. bei 68–70° C)
R_4: Reduktion nach starker Hydrolyse (1 Std. sied. Wasserbad), berechnet als Invertzucker
G_4: Glucose nach starker Hydrolyse (1 Std. sied. Wasserbad)
F_4: Fructose nach starker Hydrolyse (1 Std. sied. Wasserbad).

A. Veränderungen an der Saccharose.

Einen Überblick über das Verhalten der Saccharose unter den gewählten Versuchsbedingungen vermitteln die Tabellen 2, 3 und 4.

Tabelle 2. *Veränderungen einer wäßrig-sauren Lösung von Saccharose beim Erhitzen.*

Dauer der Erhitzung	Aussehen	Geruch	Wasserstoff-Exponent p_H-Wert
nicht erhitzt	ganz schwach hellgelblich, klar	indifferent	2,4
1 Stunde	hellgelblich, brauner Stich, klar	schwach brenzlich, nach Caramel	2,9
2 Stunden	hellbraun, klar	deutlich brenzlich, nach Caramel	2,9
4 Stunden	mittelbraun, leicht hellbraune Fällung	ausgeprägt brenzlich, nach Caramel	2,9
8 Stunden	dunkelbraun, feine dunkelbraune Fällung	stark ausgeprägt brenzlich	2,9

[1] Auf 50 ml Saccharoselösung, verdünnt 1:10, ein Zusatz von 5 ml einer 30%igen Salzsäure.

Aus Tabelle 2 wird das Voranschreiten von Zersetzungsvorgängen sinnesfällig. In orientierender Weise wurde auf einige bekannte, charakteristische, vor allem flüchtige Abbauprodukte geprüft (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3. *Qualitative Prüfung einer wäßrig-sauren Lösung von Saccharose nach verschieden langer Erhitzungszeit.*

Dauer der Erhitzung	Diacetyl	Acetoin	Furfurol	Oxymethyl-Furfurol	Methylglyoxal (Jodoformprobe)
nicht erhitzt	negativ	negativ	negativ	negativ	negativ
1 Stunde	ganz schwach positiv	negativ	schwach positiv	positiv	deutlicher Jodoformgeruch
2 Stunden	desgl.	ganz schwach positiv	desgl.	stark positiv	desgl.
4 Stunden	desgl.	desgl.	positiv	sehr stark positiv	starker Jodoformgeruch; nach 15 Min. Trübung
8 Stunden	desgl.	desgl.	stark positiv	desgl.	starker Jodoformgeruch; nach 10 Min. Fällung

Nach Tabelle 3 treten die zu erwartenden Zersetzungsprodukte mit zunehmender Dauer der Erhitzung verstärkt auf.

In Tabelle 4 sind die Werte für die Reduktionswirkung nach verschiedener Hydrolysebehandlung in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer zusammengestellt.

Tabelle 4. *Reduktionswirkung einer wäßrig-sauren Lösung von Saccharose beim Erhitzen.*

Dauer der Erhitzung	R_1	R_2	R_3	R_4
nicht erhitzt	0,0	54,4	53,9	41,4
1 Stunde	50,0	50,5	50,8	40,6
2 Stunden	48,4	49,2	49,5	40,1
4 Stunden	45,6	47,1	48,4	39,9
8 Stunden	43,2	43,2	46,6	39,9

Aus Tabelle 4 lassen sich die nachstehenden Folgerungen ableiten:

1. Bei schwacher Hydrolyse – auch beim Erwärmen auf 68–70° während 3 Stunden – wird die eingesetzte Saccharose praktisch wiedergefunden. Bei

starker Hydrolyse aber tritt ein erhebliches Defizit auf. Der Abfall des Reduktionsvermögens weist auf stattgehabte Umsetzungen hin.

2. Nach 1stündiger Erhitzung der Saccharoselösung erreicht die direkte Reduktion nicht mehr den ursprünglichen Wert. Es ist ein Rückgang durch chemischen Umsatz eingetreten, der in der Verfärbung nach Bräunlich-Gelblich hin augenfällig wird. Wie aber die Werte R_2 und R_3 andeuten, scheinen auch aufbauende Prozesse sich anzubahnen, da bei der schwachen Hydrolyse die Reduktion ansteigt. Bei der starken Hydrolyse R_4 greifen offensichtlich starke Zersetzungsprozesse Platz, wie schon unter 1. erwähnt wurde.

3. Bei fortgesetzter Erhitzung (2, 4 und 8 Stunden) schreitet die Zersetzung rasch voran; die Farbe der Lösung vertieft sich bis Dunkelbraun, wobei nach 4 Stunden eine leichte, nach 8 Stunden eine deutlich dunkelbraune Ausflockung von Huminstoffen sichtbar wird.

Neben diesen Abbauvorgängen kommt es aber auch zu resynthetischen Vorgängen, wobei direkt nichtreduzierende, durch Hydrolyse aber reduzierend wirkende Stoffe entstehen. Dies lehrt der Vergleich der Werte R_1 einerseits mit denen nach R_2 und R_3 anderseits.

Bei der starken Hydrolyse nach R_4 überwiegen die sich fortsetzenden Abbaureaktionen, so daß ein Wiederanstieg der Reduktion gegenüber R_1 wohl nicht zum Ausdruck kommen kann.

B. Veränderungen an der Glucose.

Es ist die Frage aufzuwerfen, an welcher Komponente der Saccharose, ob an der Glucose, ob an der Fructose, sich die aus den analytischen Werten zu folgernden Umsetzungen vollziehen. Um darüber einen Überblick zu erlangen, sind in Tabelle 5 die Analysen-Ergebnisse für Glucose zusammen- und denen für die Fructose gegenübergestellt.

Tabelle 5. *Verhalten einer wäßrig-sauren Lösung von Saccharose beim Erhitzen, dargestellt am Gehalt an Glucose und Fructose.*

Dauer der Erhitzung	G_1	G_2	G_3	G_4	F_1	F_2	F_3	F_4
nicht erhitzt	0,0	27,3	27,2	27,3	0,0	27,1	26,7	14,1
1 Stunde	25,8	25,8	25,9	27,0	24,2	24,7	24,9	13,6
2 Stunden	25,6	25,6	25,7	27,0	22,8	23,6	24,2	13,1
4 Stunden	25,3	25,3	25,3	27,2	20,3	21,8	23,1	12,7
8 Stunden	23,9	23,9	25,4	27,3	19,3	19,3	21,2	12,6

Aus Tab. 5 ergeben sich folgende Schlußfolgerungen:

1. Die Werte der Vertikalreihe G_1 lassen erkennen, daß mit der Verlängerung der Erhitzungszeit, z. B. nach 8 Stunden, ein zu Lasten der Glucose gehender Abfall der Reduktionswirkung erfolgt.

Verstärkt man die Hydrolyse (vgl. Spalte G_4), dann sieht man, daß der gefundene Glucosewert ansteigt. Dies weist darauf hin, daß die in den Spalten G_1, G_2 und G_3 nach dem Erhitzen auftretenden Defizite nicht auf eine Zersetzung von Glucose zurückzuführen sind, sondern auf die Bildung schwer zu hydrolysierender polymerer Glucose-Derivate.

2. Beim Fructose-Anteil treten gemäß Spalte F_1 bei verlängerter Erhitzungsdauer erhebliche Fehlbeträge auf. Dieselben gehen gemäß Vergleich mit Spalten F_2 und F_3 im wesentlichen auf Zersetzungsvorgänge, zum andern auch auf die Bildung schwer hydrolysierbarer polymerer Fructose-Verbindungen zurück.

Nach Spalte F_4 verursachte die starke Hydrolyse zusätzlich einen sehr starken Rückgang der Reduktionswirkung, der vor allem auf Zersetzungsvorgänge zurückzuführen ist. Inwieweit auch hierbei aufbauende Prozesse statthaben, kann aus den analytischen Werten zunächst nicht abgeleitet werden.

Nach Tabelle 4 tritt bei schwacher Hydrolyse – abgesehen von der 8stündigen Erhitzung – eine Erhöhung der Reduktionswirkung ein; nach Tabelle 5 wird das gleiche bei der Ermittlung der Fructose festgestellt. Man könnte deshalb versucht sein anzunehmen, daß dies auf eine weitergehende Hydrolyse noch vorhandener Saccharose zurückzuführen sei. In Tabelle 6 sind die entsprechenden analytischen Werte zusammengestellt, wobei Invertzucker (0,95) und Fructose (1,9) auf Saccharose berechnet sind. Diesen analytischen Daten sind in den Spalten 4 und 5 die Unterschiede in der Reduktionswirkung bei direkter Prüfung und nach schwacher Hydrolyse, berechnet als Glucose bzw. Fructose, gegenübergestellt.

Tabelle 6. *Unterschiede in der Reduktionswirkung verschieden lang erhitzter Lösungen von Saccharose bei direkter Prüfung und nach schwacher Hydrolyse.*

Dauer der Erhitzung	Saccharose $(R_2-R_1)\cdot 0{,}95$	Saccharose $(F_2-F_1)\cdot 1{,}9$	Glucose G_2-G_1	Fructose F_2-F_1
1	2	3	4	5
nicht erhitzt	51,7	51,6	27,3	27,1
1 Stunde	0,48	0,95	0,0	0,5
2 Stunden	0,76	1,52	0,0	0,8
4 Stunden	1,43	2,85	0,0	1,5
8 Stunden	0,0	0,0	0,0	0,0

Nach Spalte 4 der Tabelle 6 ist analytisch ein Unterschied in der Reduktionswirkung bei direkter Prüfung der erhitzten Saccharoselösung und ihrer Prüfung nach schwacher Hydrolyse nicht feststellbar. Daraus ist zu schließen, daß unveränderte Saccharose nicht die bei schwacher Hydrolyse festgestellte Erhöhung der Reduktion verursacht haben kann, sondern daß dies auf leicht hydrolysierbare polymere Fructose-Verbindungen zurückzuführen ist (vgl. hierzu auch Tabelle 8).

Wie Tabelle 6 ferner zeigt, haben sich beim Erhitzen der Saccharose-Lösungen auch nach 8 Stunden leicht hydrolysierbare polymere Glucose-Verbindungen nicht gebildet (Spalte 4). Vertreter, die bei längerer schwacher Hydrolyse (3 Stunden) aufspaltbar sind (G_3 G_2), treten nach Tabelle 5 erst nach 8stündigem Erhitzen in geringer Menge (1,5%) auf.

Etwas anders liegen die Verhältnisse hinsichtlich der Bildung von dextrinähnlichen Glucose-Derivaten, die erst bei starker Hydrolyse (G_4—G_3) reduktometrisch in Erscheinung treten. Darüber unterrichtet Tabelle 7, aus der hervorgeht, daß mit ansteigender Erhitzungszeit solche dextrinähnlichen Vertreter in zunehmender Menge gebildet werden.

Tabelle 7. *Bildung schwer hydrolysierbarer Glucose-Derivate (dextrinähnlich) beim Erhitzen von wäßrig-sauren Lösungen von Saccharose.*

Dauer der Erhitzung	Schwer hydrolysierbare Glucose-Derivate $G_4 - G_3$
nicht erhitzt	0,0
1 Stunde	1,1
2 Stunden	1,3
4 Stunden	1,9
8 Stunden	1,9

C. Veränderungen an der Fructose.

Was das Verhalten der Fructose anlangt, so dürften nach Tabelle 8 beim Erhitzen anfänglich leicht hydrolysierbare Vertreter entstehen, die aber mit zunehmender Dauer der Erhitzung (8 Stunden) schwerer hydrolysierbar werden. Dies steht im Einklang mit den Angaben in Tabelle 9.

Tabelle 8. *Bildung leicht hydrolysierbarer Fructose-Derivate beim Erhitzen von wäßrig-sauren Lösungen von Saccharose.*

Dauer der Erhitzung	Leicht hydrolysierbare Fructose-Derivate $F_2 - F_1$
1 Stunde	0,5
2 Stunden	0,8
4 Stunden	1,5
8 Stunden	0,0

Es ist schon erwähnt worden, daß die 3stündige schwache Hydrolyse – am Auftreten einer deutlich sichtbaren Gelbfärbung erkennbar – die zu erwartende Zersetzung herbeiführt, die vor allem zu Lasten des Fructose-Anteiles geht. Wenn man nach Tabelle 5 bei der nicht erhitzten Saccharose-Lösung die Differenz F_3—F_2 bildet, erhält man den Wert —0,4, d.h. es ist,

auf die Gesamtmenge von 27,1 (F_2) berechnet, ein Defizit von 1,4% Fructose eingetreten. Bei Glucose ist unter den gleichen Bedingungen ein Verlust analytisch nicht feststellbar.

Der ermittelte Fehlbetrag an Fructose setzt den zu bestimmenden Betrag an schwerer hydrolysierbaren Fructose-Derivaten herab. Um über deren Menge einen Überblick zu gewinnen, sind also die bei der Hydrolyse erhaltenen Werte F_3 mit dem Faktor 27,1 : 26,7 = 1,015 zu multiplizieren. Führt man diese Rechnung durch, dann erhält man die in Tabelle 9 verzeichneten Werte für Fructose-Derivate, die erst nach 3stündiger schwacher Hydrolyse reduzierend in Erscheinung treten.

Tabelle 9. *Bildung schwerer hydrolysierbarer Fructose-Derivate beim Erhitzen von wäßrig-sauren Lösungen von Saccharose.*

Dauer der Erhitzung	Schwerer hydrolysierbare Fructose-Derivate	
	$F_3 \cdot 1{,}015$	$F_3 \cdot 1{,}015 - F_2$
1 Stunde	25,3	0,6
2 Stunden	24,6	1,0
4 Stunden	23,4	1,6
8 Stunden	21,5	2,2

Aus Tabelle 9 ist ersichtlich, daß mit zunehmender Erhitzungsdauer die Menge an schwerer hydrolysierbaren Fructose-Derivaten ansteigt; sie ist größer als diejenige der gleichzeitig gebildeten Glucose-Derivate.

Schließlich interessiert die Frage, ob und in welchem Ausmaß beim Erhitzen schwer hydrolysierbare Fructose-Derivate gebildet werden. Wie Tabelle 5 (F_4—F_2) ausweist, erfolgt durch starke Hydrolyse eine erhebliche Zersetzung der Fructose, nämlich im Betrag von rund 48%. Dieser Verlust ist, wenn man den Betrag an gebildeten schwer hydrolysierbaren Fructose-Derivaten erfahren will, zu berücksichtigen. Die Werte F_4 der Tabelle 5 sind also mit dem Faktor 27,1 : 14,1 = 1,922 zu multiplizieren. Führt man dies durch, dann gelangt man zu den in Tabelle 10 zusammengestellten Ergebnissen.

Tabelle 10. *Bildung schwer hydrolysierbarer Fructose-Derivate beim Erhitzen von wäßrig-sauren Lösungen von Saccharose.*

Dauer der Erhitzung	Schwer hydrolisierbare Fructose-Derivate	
	$F_4 \cdot 1{,}922$	$F_4 \cdot 1{,}922 - F_3 \cdot 1{,}015$
nicht erhitzt	0,0	0,0
1 Stunde	26,1	0,8
2 Stunden	25,2	0,6
4 Stunden	24,4	1,0
8 Stunden	24,2	2,7

Gemäß Tabelle 10 schreitet die Bildung schwer hydrolysierbarer Fructose-Derivate mit zunehmender Erhitzungszeit voran. Es gewinnt den Anschein, daß die Fructose sich etwas anders verhält als die Glucose (vgl. Tabelle 11).

D. Vergleich des Verhaltens von Glucose und Fructose.

Die Gegenüberstellung nach Tabelle 11 lehrt, wie bereits erwähnt, daß Glucose beim Erhitzen bei schwacher Hydrolyse (10 Minuten) keine zusätzliche Reduktionswirkung erfährt, also Polyglucosen dieser Art nicht gebildet werden. Dagegen tritt nach 8stündiger Erhitzung ein solches Produkt bei schwacher Hydrolyse während 3 Stunden in Erscheinung. Durch starke Hydrolyse geben sich in der zusätzlichen Reduktionswirkung hydrolytisch aufspaltbare Polyglucosen zunehmend mit der Erhitzungsdauer zu erkennen.

Tabelle 11. *Vergleich der bei der Erhitzung wäßrig-saurer Lösungen von Saccharose sich bildenden, durch Hydrolyse wieder spaltbaren Derivate von Glucose und Fructose.*

Dauer der Erhitzung	Polyglucosen			Polyfructosen		
	schwache Hydrolyse 10 Min.	schwache Hydrolyse 3 Std.	starke Hydrolyse	schwache Hydrolyse 10 Min.	schwache Hydrolyse 3 Std.	starke Hydrolyse
1	2	3	4	5	6	7
1 Stunde	0,0	0,0	1,2	0,5	0,6	0,9
2 Stunden	0,0	0,0	1,4	0,8	1,0	0,6
4 Stunden	0,0	0,0	1,9	1,5	1,6	1,0
8 Stunden	0,0	1,5	1,9	0,0	2,2	2,7

Die Fructose läßt mittelbar durch die bei der Hydrolyse nach allen drei Arbeitsweisen erfolgende Verstärkung der Reduktionswirkung die Anwesenheit von Polyfructose erkennen, deren Hauptmenge, wie bei Glucose, erst nach starker Hydrolyse in Erscheinung tritt. Diese Tatsache ist analytisch von nicht nebensächlicher Bedeutung, weil nach der üblichen analytischen Behandlung solche schwer hydrolysierbaren Derivate sich dem Nachweis entziehen und zu den entsprechenden Defiziten Anlaß geben; über die Größenordnung unterrichtet Tabelle 12. Sie zeigt insbesondere die größere Umsatzbereitschaft der Fructose.

Tabelle 12. *Durch Bildung von schwerer und schwer hydrolysierbaren Derivaten der Glucose und Fructose verursachte und durch die übliche Zollinversion nicht erfaßte Fehlbeträge an diesen Monohexosen.*

Dauer der Erhitzung	Fehlbetrag an Glucose Spalten 3 u. 4 (Tab. 11)	Fehlbetrag an Fructose Spalten 6 u. 7 (Tab. 11)
1 Stunde	1,2	1,5
2 Stunden	1,4	1,6
4 Stunden	1,9	2,6
8 Stunden	3,4	4,9

II. Experimentelles.

Hinsichtlich der angewandten analytischen Arbeitsweise sind folgende Angaben zu machen:

1. Ausgangslösung.

Es wurden etwa 400 g reine Saccharose in 400 ml Wasser aufgelöst und mit verdünnter Schwefelsäure auf den p_H-Wert 2,4 (Folien-Colorimeter) eingestellt *(Stammlösung)*. Diese hohe Zuckerkonzentration und die angegebene Wasserstoff-Ionen-Konzentration wurden ausgewählt, um ähnliche Bedingungen zu schaffen, wie sie bei der Herstellung von Marmelade, Kunsthonig, Fruchtsirup usw. vorliegen.

Nach der reduktometrischen Ermittlung zeigte die Stammlösung einen Gehalt von 51,68% Saccharose. Diese Lösung wurde im nichterhitzten Zustand, ferner nach ein-, zwei-, vier- und achtstündigem Erhitzen am Rückflußkühler untersucht. Nach dieser Vorbehandlung wurden von den fünf verschiedenen Präparaten jeweils genau 50,00 g abgewogen und im Meßkolben mit Wasser zu 500 ml aufgefüllt *(Ausgangslösung)*. Unter Anlehnung an das Verfahren nach C. J. KRUISHEER[1] erfolgte dann die analytische Untersuchung.

2. Reduktionsvermögen vor der Hydrolyse (R_1).

50 ml der Ausgangslösung werden in einem 100 ml-Meßkölbchen mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt. Davon entnimmt man 10 ml und verdünnt wieder in einem 100 ml-Meßkölbchen zur Marke. In 10 ml dieser Lösung, entsprechend 50 mg der Ausgangslösung, wird das Reduktionsvermögen nach der Methode LUFF-SCHOORL[2] bestimmt. Man berechnet das Ergebnis in Prozenten Invertzucker, bezogen auf 100 g Stammlösung.

3. Bestimmung der Fructose[3] vor der Hydrolyse (F_1).

10 ml der vorstehend nach 2. erhaltenen ersten Verdünnung (50 ml Ausgangslösung auf 100 ml verdünnt) werden in einem 100 ml-Meßkölbchen mit 40 ml dest. Wasser versetzt und durch Zugabe von 5 ml einer vierfach normalen Natronlauge alkalisch gemacht. Man setzt sofort 16 ml Jodlösung (hergestellt durch Lösen von 13 g Jod und 15 g Kaliumjodid in 100 ml dest. Wasser) zu und dann nach 5 bis 7 Minuten 3 ml einer vierfach normalen Schwefelsäure. Das überschüssige Jod nimmt man mit einer frisch hergestellten 20%igen Natriumsulfitlösung (20 g $Na_2SO_3 \cdot 7\ H_2O$/100 ml) weg (Flüssigkeit eben noch gefärbt; 8–10 ml erforderlich). Die letzten Anteile an Jod reduziert man unter Verwendung von Stärkelösung (2%ig) als Indikator durch titrationsähnliche Zugabe zuerst einer 20%igen, dann einer 2%igen Natriumsulfitlösung. Ist zuviel Natriumsulfit zugesetzt, so muß es durch Hinzufügen von 0,1 n Jodlösung ausgeschaltet werden. (Vor Beendigung dieser Operationen spritzt man vorsorglich den Kolbenhals mit wenig dest. Wasser ab, da dieser gewöhnlich mit starker Sulfitlösung behaftet ist.) Nun stumpft man die Lösung (Methylorange als Indikator) mit vierfach normaler Natronlauge (2–3 ml) auf schwach sauer ab, kühlt und füllt mit dest. Wasser bis zur Marke auf. In 20 ml dieser Lösung[3], entsprechend 100 mg der Ausgangslösung, wird das Reduktionsvermögen nach der Methode LUFF-SCHOORL bestimmt. Das Ergebnis wird in Prozenten Fructose berechnet, bezogen auf 100 g Stammlösung.

---

[1] KRUISHEER, C. J.: Z. Unters. Lebensm. **58**, 261 (1929); vgl. diese Z. **82**, 326 (1930).

[2] KOLTHOFF, I. M.: Z. Unters. Lebensm. **57**, 572 (1929).

[3] Ein Niederschlag (Jodoform usw.), der bisweilen entsteht, wird nicht abfiltriert, da er auf das Reduktionsvermögen keinen Einfluß hat.

4. Reduktionsvermögen nach schwacher (10 Minuten) Hydrolyse (R_2).

50 ml der Ausgangslösung werden in einem 100 ml-Meßkolben mit 5 ml einer 30%igen Salzsäure versetzt und 10 Minuten lang bei 68–70° (eingetauchtes Thermometer) hydrolysiert. Nach dem Abkühlen wird genau neutralisiert (Tüpfeln auf Lackmuspapier), wieder abgekühlt und mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt.

10 ml dieser Lösung werden im Meßkölbchen mit dest. Wasser zu 100 ml aufgefüllt. In 10 ml dieser Lösung, entsprechend 50 mg der Ausgangslösung, ermittelt man das Reduktionsvermögen nach Luff-Schoorl. Das Ergebnis wird in Prozenten Invertzucker angegeben, bezogen auf 100 g Stammlösung.

5. Bestimmung der Fructose nach schwacher (10 Minuten) Hydrolyse (F_2).

10 ml der nach 4. erhaltenen hydrolysierten Lösung werden in einem 100 ml-Meßkölbchen mit 40 ml dest. Wasser versetzt und weiter wie unter 3. angegeben behandelt. In 20 ml der auf 100 ml aufgefüllten Lösung, entsprechend 100 mg der Ausgangslösung, wird das Reduktionsvermögen nach der Methode Luff-Schoorl bestimmt. Das Ergebnis wird in Prozenten Fructose angegeben, bezogen auf 100 g Stammlösung.

6. Reduktionsvermögen nach schwacher (3 Stunden) Hydrolyse (R_3).

50 ml der Ausgangslösung werden im 100 ml-Meßkolben mit 5 ml einer 30%igen Salzsäure versetzt und 3 Stunden lang bei 68–70° (eingetauchtes Thermometer) hydrolysiert. Nach dem Abkühlen neutralisiert man mit 35%iger Natronlauge genau (Tüpfeln auf Lackmuspapier), kühlt nochmals ab und füllt mit dest. Wasser zur Marke auf. 10 ml dieser Lösung werden im Meßkölbchen mit dest. Wasser zu 100 ml aufgefüllt und von dieser Verdünnung, entsprechend 50 mg der Ausgangslösung, das Reduktionsvermögen nach Luff-Schoorl bestimmt. Man berechnet das Ergebnis in Prozenten Invertzucker, bezogen auf 100 g Stammlösung.

7. Bestimmung der Fructose nach schwacher (3 Stunden) Hydrolyse (F_3).

10 ml der nach 6. erhaltenen hydrolysierten Lösung werden im 100 ml-Meßkölbchen mit 4 ml dest. Wasser versetzt und weiter, wie unter 3. beschrieben, behandelt. In 20 ml der auf 100 ml verdünnten Lösung, entsprechend 100 mg der Ausgangs-Zuckerlösung, wird das Reduktionsvermögen nach der Methode Luff-Schoorl bestimmt und das Ergebnis in Prozenten Fructose angegeben, bezogen auf 100 g Stammlösung.

8. Reduktionsvermögen nach starker Hydrolyse (R_4).

30 ml der Ausgangslösung werden im 100 ml-Meßkölbchen mit 5 ml einer 30%igen Salzsäure versetzt und 1 Stunde im siedenden Wasserbad hydrolysiert. Nach dem Abkühlen neutralisiert man genau (Tüpfeln auf Lackmuspapier), kühlt wieder ab und füllt zur Marke auf. Man filtriert durch ein Faltenfilter.

10 ml des Filtrates werden im 100 ml-Meßkölbchen aufgefüllt und in 10 ml dieser Verdünnung, entsprechend 50 mg der Ausgangs-Zuckerlösung, wird das Reduktionsvermögen nach Luff-Schoorl bestimmt. Das Ergebnis gibt man in Prozenten Invertzucker an, bezogen auf 100 g Stammlösung.

9. Bestimmung der Fructose nach starker Hydrolyse (F_4).

10 ml des nach 8. erhaltenen Filtrates der hydrolysierten Lösung werden im 100 ml-Meßkölbchen mit 40 ml dest. Wasser versetzt und weiter, wie unter 3. angegeben, behandelt. In 20 ml der auf 100 ml verdünnten Lösung, entsprechend 100 mg der Ausgangs-Zuckerlösung, wird das Reduktionsvermögen nach Luff-Schoorl bestimmt und das Ergebnis in Prozenten Fructose berechnet, bezogen auf 100 g Stammlösung.

10. Ermittlung der Glucose (G_1, G_2, G_3, G_4).

Die Menge an Glucose wird in allen Fällen als Differenz zwischen dem Reduktionsvermögen und dem Fructosegehalt berechnet.

11. Qualitative Prüfungen.

Bei den durchgeführten qualitativen Reaktionen wurden jeweils 50 g der wäßrig-sauren Zuckerlösung mit etwas Wasser verdünnt und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen; es wurden 100 ml Destillat aufgefangen.

a) *Prüfung auf Diacetyl und Acetoin* (H. SCHMALFUSS und H. WERNER[1]). Zu 20 ml des Destillates gibt man in einem 150 ml-ERLENMEYER-Kolben 20 ml einer gesättigten Kochsalzlösung und destilliert zur Anreicherung das Diacetyl über. Zur Ermittlung des Acetoins wird die Lösung mittels 5 ml frisch bereiteter 50%iger Ferrichloridlösung zu Diacetyl oxydiert und dann destilliert.

Man fängt bei der Destillation 1 ml in einer Mischung von 0,05 ml, einer Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid (22,5%ig), 0,05 ml Nickelsulfatlösung (1,25 g $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$/100 ml)[1] und 0,1 ml Ammoniak (20%ig) auf.

Die im Reagensglas befindliche Lösung von 1,2 ml wird auf 0,15 ml eingedampft und sofort unter Schütteln ½ Minute unter einem kräftigen Wasserstrahl abgekühlt. Rotfärbung oder roter Krystallniederschlag zeigen Diacetyl bzw. nach vorheriger Abtreibung des Diacetyls und Oxydation mit Eisenchlorid-Lösung Acetoin an.

b) *Prüfung auf Furfurol*[2]. Man versetzt 10 ml des Destillates mit 10 Tropfen farblosem Anilin sowie 2–3 Tropfen Salzsäure (1,125) und schüttelt durch. Rotfärbung zeigt Furfurol an.

c) *Prüfung auf Oxymethylfurfurol* (nach der von G. BRUHNS[3] abgeänderten FIEHE-schen Reaktion). In die Vertiefung einer Tüpfelplatte bringt man einige Kryställchen Resorcin (3–5 mg). Dann wird ein Tröpfchen der zu untersuchenden Zuckerlösung hinzugefügt und gleichmäßig verrieben. Man setzt einige Tropfen einer rauchenden Salzsäure hinzu und überläßt das Ganze einige Zeit sich selbst. Rotfärbung nach 5 Minuten zeigt Oxymethylfurfurol an.

d) *Prüfung auf Methylglyoxal* (Jodoform-Probe). Zu 10 ml Destillat von der Wasserdampfdestillation werden 5 ml 0,1 n-Jodlösung gegeben und anschließend so lange verdünnte Kalilauge zugetropft, bis die Braunfärbung (Jod) verschwunden ist. Geruch nach Jodoform oder Ausscheidung von Jodoform-Krystallen deuten auf Methylglyoxal hin.

III. Zusammenfassung.

1. Unter Beschränkung auf die einschlägigen Gesichtspunkte wird an Hand der Literatur auf die große Reaktionsfähigkeit von wäßrigen Saccharoselösungen hingewiesen; die analytisch und technologisch bei der Verarbeitung von Zucker in der Industrie (Marmelade, Kunsthonig, Fruchtsirupe usw.) sich daraus ergebenden Folgerungen werden aufgezeigt.

2. Es werden wäßrig-saure Saccharoselösungen unmittelbar bzw. nach verschieden langer Erhitzungsdauer einer differenzierenden analytischen Untersuchung unterworfen.

---

[1] Fette u. Seifen **44**, 509 (1937).

[2] BEYTHIEN, A.: Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker, 5. Aufl. S. 414. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1947.

[3] Zbl. Zuckerind. **29**, 834 (1920/21).

3. Durch qualitative Proben wird gezeigt, daß – abgesehen von der zunehmenden Verfärbung über Gelb nach Braun (Caramelisierung) und von der Bildung von Niederschlag (Huminstoffe) – *in Abhängigkeit von der Erhitzungsdauer* vor allem als flüchtige Stoffe u. a. nachweisbar werden: Diacetyl (Acetoin), Furfurol, Oxymethylfurfurol und Methylglyoxal.

4. Die Versuche lehren, daß mit *zunehmender Verstärkung der Hydrolyse* die Reduktionswirkung abnimmt. Es treten dabei Zersetzungsvorgänge ein, die sich in erster Linie auf die Fructose erstrecken.

5. Mit *ansteigender Erhitzungsdauer* geht die Reduktionswirkung zurück. Dies ist – wie bei starker Hydrolyse – praktisch ausschließlich auf eine Zersetzung der Fructose zurückzuführen.

6. Neben den die Reduktionswirkung herabsetzenden Zersetzungsvorgängen spielen sich *beim Erhitzen resynthetische Vorgänge* ab, bei denen aus Glucose und Fructose noch nicht näher charakterisierte Poly-Hexosen neu gebildet werden, die erst bei der Hydrolyse aufspaltbar sind.

7. Die mit *ansteigender Erhitzungsdauer* der wäßrig-sauren Saccharoselösung bei der nachgeschalteten Hydrolyse festgestellte Reduktionserhöhung ist entsprechend den analytischen Befunden nicht auf die Bildung etwa neu gebildeter, stärker reduzierender Zersetzungsprodukte zurückzuführen, da deren Wirkung berücksichtigt worden ist.

8. Leicht hydrolysierbare (3 Stunden) Poly-Glucosen treten erst nach 8stündiger Erhitzung auf, während schwer hydrolysierbare Vertreter (evtl. dextrinähnlich) schneller und in größerer Menge gebildet werden.

10. Es wird darauf hingewiesen, daß das Auftreten schwerer bzw. schwer zu hydrolysierender Poly-Glucosen bzw. Poly-Fructosen, deren Art noch festzustellen ist, bei den üblichen analytischen Verfahren nicht erkannt wird, so daß bei Bilanzversuchen zwischen Zuckereinsatz und Zuckergehalt des Fertigproduktes gewisse Diskrepanzen zu erwarten sind. Es kann – abgesehen von der Zersetzung der Saccharose – durch diese Tatsachen ein Defizit bis zu einigen Prozenten auftreten.

Prof. Dr. Kurt Täufel, (1) Potdsam-Rehbrücke,
Institut für Ernährung und Verpflegungs-Wissenschaft, Straße der Freiheit 114/116.

Aus dem Laboratorium für chemisch-technische und technisch-mykologische Untersuchungen, Fulda.

Über die Anwendung der „Künstlichen Höhensonne – Original Hanau" in der qualitativen Analyse.

II. Mitteilung*.

Photoanalytischer Nachweis der Castrix-Base (2-Chlor-4-dimethylamino-6-methylpyrimidin).

Von

Hans Freytag.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 2. Februar 1949.)

Das 2-Chlor-4-dimethylamino-6-methylpyrimidin wird auf Weizenkörnern aufgezogen und unter dem Namen „Castrix" bzw. „Castrix-Giftkörner" zur Bekämpfung von Mäusen von den Farbenfabriken Bayer in Leverkusen in den Handel gebracht. Die Base ist ein starkes Krampfgift, das mehr oder weniger allgemein zugänglich ist. Tatsächlich wurde es bereits zu verbrecherischen Zwecken mißbraucht. Der Nachweis der Base entspricht durchaus auch dem öffentlichen Interesse. Da die Castrix-Giftkörner erst während des zweiten Weltkrieges auf dem Markte erschienen, ist es erklärlich, daß weder über diese noch über die Base selbst Literatur vorliegt[1], wovon wir uns überzeugen konnten. Der offenkundige Mangel an einer verhältnismäßig empfindlichen Nachweismethode und die Notwendigkeit, über eine solche im Rahmen unserer Tätigkeit zu verfügen, waren der Anlaß, zu versuchen, zur Lösung dieses Problems beizutragen.

An sich ist es natürlich möglich, Castrix-Base durch Extraktion mit Chloroform zu isolieren, durch Überführen in das salzsaure Salz, Ausfällung mit Lauge und neuerliches Ausschütteln mit Chloroform zu reinigen und durch Ermittlung des Schmelzpunkts der freien Base (85° C) sowie des salzsauren Salzes (scharf bei 218° C) und des Pikrats (146° C) zu identifizieren. Außerdem sublimiert das salzsaure Salz bei über 100° C[2]. Diese Identifizie-

* I. Mitteilung: Diese Z. **103**, 334 (1935).

[1] Dies bestätigte uns am 16. 9. 1947 das Biologische Institut der Farbenfabriken Bayer in Leverkusen bzw. noch am 13. 1. 1949 deren Werk Elberfeld.

[2] Nach freundlicher Mitteilung der Farbenfabriken Bayer.

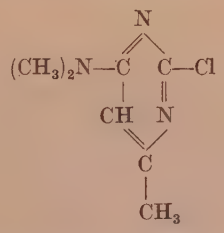
rung wäre gegebenenfalls durch einen Tierversuch zu ergänzen, da die Symptome einer Castrix-Vergiftung z. B. an Ratten genau studiert sind. Nach dem gleichen Prinzip wäre zu verfahren, um die Castrix-Base aus einem Mageninhalt oder Organen zu isolieren. Bekäme man in solchen Fällen hinreichend Substanz, um die Schmelzpunkte zu bestimmen, so könnte die Menge für einen Tierversuch wegen der erforderlichen letalen Dosis doch nicht genügen. Hinzu tritt als weitere Erschwerung die Tatsache der Zersetzung der Base in Kadavern, d. h. die Unmöglichkeit, in älterem Belegmaterial das Gift in entsprechender Menge zu fassen[1].

Isolierung und Identifizierung der Castrix-Base sind sonach keineswegs einfach durchzuführen. Um so notwendiger ist ein empfindlicher und durch anwesende organische Stoffe, die insbesondere in vorhin angedeuteten Fällen in großen Mengen zu erwarten sind, ungestörter Nachweis.

Versuche.

(Mitbearbeitet von E. Konrad.)

1. *Allgemeine Beobachtungen:* Die Reaktionsfähigkeit der Castrix-Base (vgl. untenstehende Formel) erscheint infolge der Anordnung der Substituenten ziemlich eingeschränkt zu sein. Selbst wenn es gelänge, das Cl



in 2-Stellung abzuhydrolysieren, würde hierdurch (Nachweis von Cl′), analytisch betrachtet, wenig gewonnen sein. Andere Umsetzungen herbeizuführen, würde zweifellos kompliziertere Operationen erfordern. Mit solchen Überlegungen kamen wir zwangsläufig zur Überprüfung der Möglichkeit, luminescenzanalytisch zu arbeiten.

Leider bietet die Base bei Bestrahlung mit filtriertem UV[2] *keine* Besonderheiten. Jedenfalls kann die schwach weißgraubläuliche Fluorescenz der in Chloroform (oder in Benzol) gelösten Base nicht als charakteristisch betrachtet werden, auch nicht die mehr ins Graue spielende Fluorescenz auf Filtrierpapier nach dem Abdunsten des Lösungsmittels. Lediglich in

[1] Auf dem Verpackungsetikett der Castrix-Giftkörner ist der Hinweis ausdrücklich vermerkt, daß Schweine und Katzen castrix-getötete Mäuse *ohne Schaden* aufnehmen können.

[2] UV = Ultraviolette Strahlung.

Eisessig oder starker Essigsäure gelöst zeigte die Castrix-Base eine schwache grüne Fluorescenz, die in salzsaurer Lösung schmutziggrün erschien. Beide erwiesen sich als unzureichend, um so mehr, als sie beim Aufbringen der Lösungen auf Filtrierpapier praktisch verschwanden.

Es lag uns nahe, eine vielleicht charakteristische Reaktion bei Einwirkung kurzwelliger UV-Strahlung auf die Base zu erwarten, wenn diese auf einer relativ großen (Filterpapier-) Fläche durch Imprägnierung ausgebreitet wird, etwa nach Art des Verhaltens von Pyridin[1]. Es schien uns denkbar, daß auch der Pyrimidin-Kern einer Photolyse zugänglich sei, gegebenenfalls unter Bildung eines Aldehyds, ohne mit solcher Erwartung eine ganz bestimmte Vorstellung der Aufspaltung oder einer sonstigen strahlungschemischen Veränderung der Castrix-Base verknüpfen zu wollen.

Tränkt man nun mit einer Lösung der Castrix-Base in Chloroform oder Benzol ein nur wenig eigenfluorescierendes Filtrierpapier, so beobachtet man dann im filtrierten UV eine deutliche Änderung der Fluorescenz (s. o.) ins Weißbläuliche. Rascher erzielt man den gleichen Effekt durch Einwirkung ungefilterten UV (Wirkung des kurzwelligen UV-Bereichs). Im Tageslicht sind durch Imprägnieren mit Castrix-Lösungen erhaltene Papiere nach direkter UV-Bestrahlung praktisch unverändert. Im filtrierten UV ist eine außerordentlich starke Zunahme der erwähnten Fluorescenz festzustellen. Die Castrix-Base zeigt diese Erscheinung in Substanz auch. Sonach besteht kein Zweifel darüber, daß die Castrix-Base an sich stark UV-empfindlich ist.

In der weiteren Erwartung, daß eine Aldehydverbindung mit z. B. Dimedon oder anderen Aldehydreagenzien im vorliegenden Falle charakteristisch reagieren könnte wie beim Pyridin[2], versuchten wir zunächst eine UV-Bestrahlung von castrix-imprägniertem Filtrierpapier nach Betüpfelung mit einer Dimedon-Lösung und leichter Trocknung. Dieser Versuch blieb ergebnislos. Dann wiederholten wir den Versuch mit Resorcin, das, bekanntlich auch in einer tautomeren Carbonyl-Form existierend, mit Aldehyden zu reagieren vermag. Castrix-imprägniertes Filtrierpapier, das mit einer wässerigen Resorcin-Lösung angetüpfelt worden war, zeigte nach sehr kurzer direkter UV-Bestrahlung *nur* an den Tüpfelstellen eine außerordentlich starke *himmelblaue* Fluorescenz im filtrierten UV. Die gleichen Tüpfelstellen waren bei Tageslichtbetrachtung fast völlig unverändert. Diese nach ihrem Zustandekommen charakteristische Fluorescenz ist eindeutig verschieden von der Fluorescenz des unbestrahlten und des bestrahlten Castrix oder Resorcins. Das gilt mit gleicher Schärfe auch von der Fluorescenz des Filtrierpapiers. Man muß natürlich für die Durchführung der Reaktion die geeigneten Filtrierpapiere nach ihrer Fluorescenz aussuchen

[1] Vgl. FREYTAG, H., u. W. NEUDERT: J. prakt. Chem. [2] **135**, 15 (1932); vgl. diese Z. **95**, 355 (1933).

[2] Vgl. Anm. 1 auf S. 366.

und nur jene Sorten wählen, die höchstens schwach weißlich-violett fluorescieren[1]. Wir überzeugten uns ferner davon, daß das benutzte Papier nach direkter UV-Bestrahlung nicht etwa eine Fluorescenzverstärkung erfuhr. Stets war in diesen Fällen, im Einklang mit fremden Beobachtungen, eine Fluorescenzverminderung festzustellen[2].

Entsprechende Versuche mit z. B. Phenol, Phloroglucin, Pyrogallol, Orcin, Thymol, Brenzcatechin und Guajakol verliefen negativ, d. h. ergaben nichts Charakteristisches. Die beschriebene Reaktion, als Photo-Reaktion gekennzeichnet, ist sonach tatsächlich der Castrix-Base *und* dem Resorcin eigentümlich. Bemerkenswerterweise wird die Reaktion verstärkt, wenn das Resorcin in alkalischer Lösung angewendet wird. Dies scheint allerdings gegen die Ansicht zu sprechen, daß das Resorcin in der Carbonyl-Form reagiert. Zu beachten ist, daß Resorcin allein, aus wässeriger, neutraler oder alkalischer Lösung durch Imprägnieren auf der Filtrierpapieroberfläche verteilt, nach längerer direkter UV-Bestrahlung oder schon durch Trocknen eine lebhafte weiß-leuchtende Fluorescenz annimmt.

Bei der Ausführung der Photoreaktion ist es gleichgültig, in welchem Lösungsmittel sich die Castrix-Base befindet. Chloroform – das wir bevorzugten – und Benzol lassen keine Unterschiede erkennen.

Obwohl also die neue Reaktion auf Grund bestimmter (einleitend erwähnter) Überlegungen gefunden wurde, so sehen wir in ihr keineswegs irgendeine Bestätigung dafür, daß etwa der Pyrimidin-Kern eine Photolyse unter Bildung eines Aldehyds erfährt. Die Art der strahlungschemischen Vorgänge, die zur Bildung der himmelblau fluorescierenden Substanz führen, ist uns völlig unbekannt; ihre Aufklärung müßte Gegenstand einer wesentlich umfangreicheren Arbeit sein, der wir uns nicht widmen können. Für den Wert der Nachweisreaktion selbst bedeutet dies zunächst in Parallele zu zahlreichen anderen ebenso „unbekannten" Nachweisreaktionen keine Minderung.

2. *Ausführung des Nachweises:* Die von uns ausgearbeitete Methodik bewährte sich und kann deshalb empfohlen werden.

a) *Reagenzien und Geräte:* Die benötigte Resorcin-Lösung wird stets frisch durch Auflösung von 200 mg reinsten Resorcins in 5 ml dest. Wasser, dem 2 ml 0,1 n NaOH-Lösung zugefügt werden, bereitet. Sie ist 2–3 Stunden lang verwendbar. Zur Auflösung der Castrix-Base bzw. zu ihrer Extraktion benutzten wir Chloroform p. a. und Benzol p. a., beide von Merck.

Zur Reaktionsvornahme wurde Rapid-Filtrier-Papier Nr. 204 von Max Dreyershoff, Dresden, gebraucht. Es hatte sehr geringe, nicht störende Eigenfluorescenz.

[1] Wir fanden unter Filtrierpapieren für die quantitative Analyse eine Sorte, die leuchtend blau fluoresciert. Solche Papiere sind völlig unbrauchbar, auch nach vorangehender UV-Bestrahlung, da der Träger der Fluorescenz offenbar UV-resistent ist, was sonst nicht der Fall zu sein pflegt.

[2] Siehe F. Feigl: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl., S. 106 ff., Leipzig 1938.

Die UV-Bestrahlung und die Beobachtung der Fluorescenz erfolgte mit Hilfe eines Analysenlampen-Modells „Original Hanau". Dieses Gerät hat sich auch in der älteren Ausführung außerordentlich bewährt. Das Filterglas, das die langwellige UV-Strahlung mit dem Maximum bei 365 mμ durchläßt[1], befindet sich in einer Klappe, die man bloß herunterklappen muß, um direkte UV-Bestrahlung im Bereich 200 bis 400 mμ zu ermöglichen.

b) *Die UV-Bestrahlung:* Die Erkennung strahlungschemischer Vorgänge wird zusätzlich durch die Schaffung eines Kontrastes zwischen bestrahltem und unbestrahltem Areal wesentlich erleichtert, in vielen Fällen überhaupt erst ermöglicht. Wir verwenden hierzu Masken, die wir aus sauberem Karton oder starkem schwarzen Filtrierpapier zuschneiden. Die Form ist aus Abb. 1 ersichtlich. Das Maskenmaterial könnte auch aus z. B. undurchsichtigem Kunststoff sein oder aus einem entsprechenden, durchsichtigen, aber UV-undurchlässigem Stoff bestehen. Metalle sind ungeeignet. Zur Unterlage dient eine saubere Glasplatte. Bestrahlung und Fluorescenz-Beobachtung erfolgen in dem durch die Analysenlampe gegebenen Abstand[2].

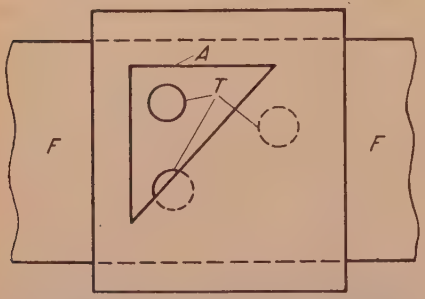


Abb. 1. Maske zur Verdeutlichung strahlungschemischer Nachweis-Reaktionen (T = Tüpfelstellen, A = Ausschnitt der Maske, F = Filtrierpapier).

c) *Nachweis-Methodik:* Die castrixhaltige Chloroform-Lösung wird, je nach vermuteter Basen-Menge, zu 0,05 bis 0,01 ml auf die Mitte eines Filtrierpapiers gebracht, so daß sich die Lösung möglichst gleichmäßig ausbreitet. Sodann wird der Rest des Lösungsmittels über einer Heizplatte vorsichtig verjagt. Die Temperatur soll 60° C nicht übersteigen. Das derart imprägnierte Filtrierpapier wird nun im filtrierten UV mit der frischen Resorcin-Lösung an drei Stellen mit Hilfe einer Capillare angetüpfelt, um die Lage der Tüpfelstellen kontrollieren zu können. Man trocknet erneut über der Heizplatte. Die Tüpfelstellen bleiben im filtrierten UV dunkel sichtbar und können mit der Maske (vgl. Abb. 1) entsprechend abgedeckt werden. Hierauf öffnet man die Filterklappe der Analysenlampe und bestrahlt mit UV. Im allgemeinen genügen 2 Minuten. Dann wird die Klappe geschlossen und die Fluorescenz beobachtet. Ist die himmelblaue Fluorescenz noch nicht eingetreten, was bei sehr geringen Castrix-Mengen möglich ist, so setzt man die Bestrahlung noch weitere 2 Minuten fort.

Bei relativ viel Castrix-Base fluoresciert die Resorcin-Tüpfelstelle über ihre ganze Fläche gleichmäßig himmelblau, ausgenommen die durch die Maske verdeckten Areale. Die charakteristische Fluorescenz tritt schon nach 30 Sekunden UV-Bestrahlung auf. Je weniger Castrix aber vorliegt, desto länger muß UV-bestrahlt werden. Die Fluorescenz erscheint dann bevorzugt an den Rändern der Tüpfelstelle, weil durch das Tüpfeln dort

---

[1] In dem uns zur Verfügung gestellten Modell ist allerdings kein NiO-Glasfilter eingebaut, sondern ein wesentlich mehr im Blau durchlässiges Glas. Das erschwert etwas die Beobachtung der Fluoreszenz, verfälscht aber, wie wir uns an anderen Proben überzeugen konnten, die Beobachtung nicht.

[2] Die Analysenlampen-Modelle sind abgebildet in: DANCKWORTT, P. W.: Luminescenzanalyse im filtierten ultravioletten Licht, Leipzig 1934 und neuere Auflagen, sowie bei A. E. Herbert MEYER, u. ERNST OTTO SEITZ: Ultraviolette Strahlen, Berlin 1942.

eine Anreicherung der Castrix-Base stattfindet. Es handelt sich also um ein Tropfencapillarbild[1].

Erfassungsgrenze: 0,6 γ Castrix in 0,01 ml Chloroform oder Benzol.

Grenzkonzentration: 1:16666.

Damit geben wir absichtlich die nach unserer Erfahrung minimale Empfindlichkeit an. Diese ist auch durchaus genügend, denn die stets erhaltenen Chloroform-Lösungen lassen sich leicht (bei niedriger Temperatur) konzentrieren.

d) *Nachweis im Gemisch mit anderen organischen Substanzen:* Da uns castrix-verdächtiges Material außer den Castrix-Giftkörnern nicht zur Verfügung stand, so nahmen wir zu Modellversuchen Zuflucht. Zu diesem Zwecke mischten wir reinste Castrix-Base zu Stärke (verkleistert), zu Kartoffelbrei und Mehlbrei und zu gekochtem Gemüse, mit und ohne Fettzusatz; zur Nachahmung eines Mageninhalts gaben wir noch wechselnde Mengen 0,1 n HCl hinzu, ließen längere Zeit stehen und verdünnten schließlich mit Wasser. Auf solche Weise erzielten wir hohe Verdünnungen an Castrix-Base bis zur Grenzkonzentration. Im Falle neutraler Reaktion der Gemische genügte Behandlung mit Chloroform, ohne weiteres im Reagensglas durchführbar. Die Base ist darin leicht löslich; der Chloroform-Auszug ist sofort zum Nachweis benutzbar. Darin gelöstes Fett stört überhaupt nicht. Nur ist zu beachten, daß nach dem Verdunsten des Chloroforms auf dem Filtrierpapier die imprägnierte Fläche heller als sonst fluoresciert. Dies ist aber hinsichtlich der Kontrastwirkung zugunsten der beweisenden himmelblauen Fluorescenz als Ergebnis der Photo-Reaktion von Vorteil.

Sauer reagierende Gemische werden zuerst alkalisch gemacht. Dadurch fällt die Castrix-Base aus und kann mit Chloroform aufgenommen werden. Bei unseren Versuchen war es niemals erforderlich, die Chloroform-Auszüge zu filtrieren oder mit 0,1 n HCl zur Reinigung der Base auszuschütteln. Wir haben Grund zur Annahme, daß sich so die Castrix-Base auch aus einem frischen Mageninhalt für den beschriebenen Nachweis isolieren läßt. Ähnliches gilt für die Castrix-Giftkörner. Sie werden in der Reibschale zerdrückt und zerrieben und mit Chloroform behandelt. Zur Vermeidung störender Fluorescenzen des die Körner kennzeichnenden (Warn-) Farbstoffes filtrierten wir den Auszug von den Körnerteilchen ab. Wir verwendeten 10 bis 15 Körner mit einem Durchschnittsgewicht von etwa 0,04 g. Bei Anwendung von 10 ml Chloroform zur Extraktion (man läßt die zerkleinerten Körner in diesem Lösungsmittel etwa 4 Stunden stehen) erreichten wir also unter Berücksichtigung der Angaben des Herstellers, daß die Körner 0,1% Castrix-Base enthalten, gerade die Erfassungsgrenze. Da sich bei verschiedenen Präparaten Schwankungen einstellten, so halten wir es für die Praxis für empfehlenswert, von wenigstens 20 Körnern auszugehen. Der Nachweis ist dann ganz einwandfrei. Ein Castrix-Giftkörner-Präparat, das uns die *Farbenfabriken* Bayer überließen, bildete insofern eine Ausnahme, als wir nach der angegebenen Methode die Castrix-Base *nicht* nachweisen konnten. Worauf dies zurückzuführen ist, entzieht sich unserer Kenntnis. Alle anderen, dem Handel entnommenen Giftkörner lieferten positive Reaktionen.

Die untersuchten Giftkörner sahen wohl etwas verschieden aus. Unter der Analysenlampe zeigten sie aber keine besonderen Kennzeichen. Zweifellos wird sich die Gelegenheit ergeben, Giftkörner auf die Anwesenheit von Castrix-Base zu prüfen, da Giftkörner anderer Art auch nicht immer auf den ersten Blick von den Castrix-Giftkörnern zu unterscheiden sind.

Zusammenfassung.

Es wurde ein Verfahren zum Nachweis des 2-Chlor-4-dimethylamino-6-methylpyrimidins (unter dem geschützten Namen „Castrix" als Mäuse-

[1] Feigl, F.: a. a. O. S. 140.

bekämpfungsmittel im Handel erhältlich) ausgearbeitet. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß die Base, in Chloroform oder Benzol gelöst, auf reines Filtrierpapier gebracht, nach dem Verjagen des Lösungsmittels mit einer alkalischen Resorcin-Lösung angetüpfelt und nach dem Trocknen mit UV bestrahlt wird. Hierbei bildet sich eine im filtrierten UV erkennbare himmelblaue Fluorescenz aus. Auf diese Weise sind 0,6 γ Castrix-Base in 0,01 ml Lösungsmittel sicher erfaßbar. Die Art der unter dem Einfluß kurzwelliger UV-Strahlung stattfindenden Reaktion zwischen Castrix-Base und Resorcin ist nicht untersucht worden. Fette, auch in großer Menge, stören den Nachweis nicht.

*

Den *Farbenfabriken* BAYER in Leverkusen, Werk Elberfeld, Wuppertal-Elberfeld (I.G. Farbenindustrie in Dissolution under British Control), danken wir verbindlich für die Überlassung ausreichender Mengen reinster Castrix-Base und eines Castrix-Giftkörner-Präparates. Ebenso danken wir der *Quarzlampengesellschaft m. b. H.* in Hanau a. M. für die Überlassung einer Analysen-Quarzlampe „Original Hanau".

Dr. HANS FREYTAG, (16) Fulda, Löherstraße 13.

Rechnen mit dem Dreiecksdiagramm.

Schnellbestimmungen von Mischungen und Entmischungen im ternären Flüssigkeitssystem.

Von

HEINRICH ZELLNER.

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 11. Februar 1949.)

Das GIBBSsche Diagramm von Dreieckskoordinaten als graphischer Ausdruck der Mischungen von drei Körpern ist schon vielfach in der Literatur erwähnt worden. Über seine Anwendung zur schnellen analytischen Bestimmung der Zusammensetzung von ternären Flüssigkeitsgemischen, desgleichen zur Aufklärung der Schichtzusammensetzungen nach Art und Menge bei Entmischungsvorgängen ist aber bis in die letzte Zeit nur sehr wenig bekanntgeworden. Im folgenden soll auf Grund des von mir bereits 1939 ausgearbeiteten Verfahrens an einer Auswahl von mehreren praktischen Beispielen gezeigt werden, wie damit vielseitige Aufgaben auf einfache Weise gelöst werden können.

Voraussetzung.

Zugrunde gelegt ist ein Flüssigkeitsgemisch aus drei Komponenten ohne sonderlich große Dampfdrucke, von denen zwei nur beschränkte Löslichkeit untereinander besitzen, während die dritte in jeder der beiden andern in jedem Verhältnis löslich ist. Zur ersten Gruppe der Nicht- oder Schlechtlöser gehören z. B. Wasser neben Kohlenwasserstoffen (Benzol, Benzin, Chloroform usw.), Äther, höheren Alkoholen usw., während zur zweiten Gruppe der Gutlöser niedere Alkohole (Methanol, Äthanol) oder Aceton usw. rechnen. Unter bestimmten Verhältnissen können die drei Komponenten miteinander eine klare Lösung zeigen, in anderen Fällen tritt dagegen Entmischung in zwei Schichten von verschiedener Zusammensetzung nach Art und Menge ein. Der Übergang von der klaren Lösung zur Entmischung zeigt sich durch das Auftreten einer Trübung an, die schon vielfach analytisch, etwa zur Bestimmung des Wassergehalts in Alkoholen mittels Benzins oder Toluols, ausgenutzt worden ist.

Eine wichtige Eigenschaft des Dreiecksdiagramms, die uns bei der Lösung von Mischungsaufgaben wertvolle Dienste leistet, und im folgenden Anwendung findet, kommt zum Ausdruck in der *Regel über die Aufspaltung eines Lösungsgemisches in zwei voneinander abweichend zusammengesetzte Teilmischungen (Koppelungsgesetz).*

Ganz allgemein kann man durch irgendeinen Punkt L (vgl. Abb. 1) des Diagramms eine beliebige Gerade ziehen und darauf beiderseits dieses Punktes zwei weitere Punkte M, N festlegen. Es läßt sich dann beweisen, daß die den beiden neuen Punkten M und N entsprechenden Gemische zusammengenommen die Ausgangsmischung L ergeben unter der Bedingung, daß ihre Mengen sich umgekehrt verhalten wie die jeweiligen Abstände der Punkte M und N vom Ausgangspunkt L auf dem Dreiecksdiagramm, und wenn die Summe der Teilmengen M und N gleich der Ausgangsmenge L ist.

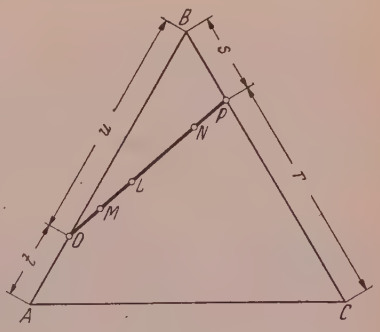


Abb. 1.

Beispiel: Der Ausgangspunkt L soll der Zusammensetzung des Lösungsgemisches 45% A, 45% B, 10% C entsprechen. Auf der durch L gelegten Geraden sind nun die Punkte M (60% A, 35% B, 5% C) und N (15% A, 65% B, 20% C) so gewählt, daß der Abstand LM zum Abstand LN sich wie 1 : 2 verhält, wie aus dem Dreiecksdiagramm abgelesen werden kann[1]. Besteht nunmehr das Gemisch L aus 60 ml, so müssen sich die

[1] Für diese wie für ähnliche Berechnungen empfiehlt sich die Verwendung von vorgedruckten Diagrammblättern nach Art des Dreieckkoordinatenpapiers Nr. 315½ von Carl Schleicher u. Schüll, Einbeck (Hannover); Auslieferungslager für Bayern: Sonthofen (Allgäu), Postfach 19.

Mengen der Mischungen M und N umgekehrt zu obigen Abständen, also M:N = 2:1 verhalten; somit ergibt sich Teilmischung M = 40 ml und Teilmischung N = 20 ml, zusammen 60 ml.

Tatsächlich stimmt alles:

40 ml M (60% A 35% B 5% C) = 24 ml A + 14 ml B + 2 ml C
20 ml N (15% A 65% B 20% C) = 3 ml A + 13 ml B + 4 ml C
60 ml L (45% A 45% B 10% C) = 27 ml A + 27 ml B + 6 ml C.

Wenn man noch einen Schritt weitergehen will und die Gerade bis zu den Schnittpunkten O und P auf den Dreiecksseiten verlängert, so erhält man dadurch die Zusammensetzung der entsprechenden *binären* Mischungen an Stelle von *ternären*.

In obigem Beispiel verhalten sich die Abstände LO zu LP wie 2:3, die Mengen müssen also umgekehrt 3:2 oder 24 ml für O und 36 ml für P betragen.

In der Tat:

36 ml O (75% A 25% B 0% C) = 27 ml A + 9 ml B + 0 ml C
24 ml P (0% A 75% B 25% C) = 0 ml A + 18 ml B + 6 ml C
60 ml L (45% A 45% B 10% C) = 27 ml A + 27 ml B + 6 ml C.

Wie man sieht, besteht bei zwei aus derselben ternären Ausgangsmischung hervorgegangenen Teilmischungen ein festes Abhängigkeitsverhältnis zwischen ihren Mengen und ihrer Zusammensetzung (*Koppelungsgesetz*).

Im Dreiecksdiagramm sind dementsprechend auch je zwei Punkte (M und N bzw. O und P) miteinander gekoppelt, sie müssen auf einer Geraden liegen, der Koppelungslinie. Die Richtung dieser (hier durch L gelegten) Geraden ist an sich unbestimmt und frei wählbar, kann aber, wie in den nachfolgenden Beispielen, durch bestimmte Bedingungen unter einem gewissen Winkel festgelegt werden.

Ermittlung der Zusammensetzung einer klaren ternären Mischung von beschränkter Löslichkeit der einzelnen Komponenten. Analytische Ausnützung der Trübungsgrenzkurve.

Hat man, wie es häufig in der täglichen Industriepraxis der Fall ist, mit Mischungen wechselnder Zusammensetzung derselben drei Komponenten zu tun, so bestimmt man ein für allemal die genaue Lage der Trübungslinie, indem man aus dem Gebiet der klaren Lösung heraus teils durch Titrieren mit Wasser zwischen D (vgl. Abb. 2) und dem voraussichtlichen Scheitelpunkte in der Nähe von E gegen die Trübungskurve in Richtung C vorstößt, teils indem man durch Titrieren mit der zweiten Komponente, dem Kohlenwasserstoff, den übrigen Teil der Kurve zwischen E und F in Richtung auf A erreicht. Zugleich werden auf der Trübungskurve an mög-

lichst vielen Punkten die zugehörigen Dichten bestimmt. Da die Komponente B, der Alkohol beispielsweise, in der Regel die niedrigste Dichte gegenüber A und C aufweist, so wird sich dabei zeigen, daß das Dichteminimum der Kurve in der Nähe des Scheitels E liegt. Nach beiden Seiten davon steigen die Dichten an, sind also zu einem großen Teil doppelt vorhanden, was zu beachten ist; eine Verwechslung läßt sich jedoch bei einiger Aufmerksamkeit leicht ausschließen. Hat man nun einen durch die Dichte genau bestimmbaren Punkt auf der Trübungskurve beim Titrieren einer unbekannten Mischung erreicht, so ist damit auch die Zusammensetzung der Mischung an dieser Stelle durch Ablesen der prozentischen Zusammensetzung aus dem Diagramm genau bekannt. Durch Abziehen der beim Titrieren zugesetzten Menge Wassers bzw. Kohlenwasserstoffs ist dann ohne Schwierigkeit auch sofort die Zusammensetzung der gesuchten klaren Ausgangsmischung gefunden.

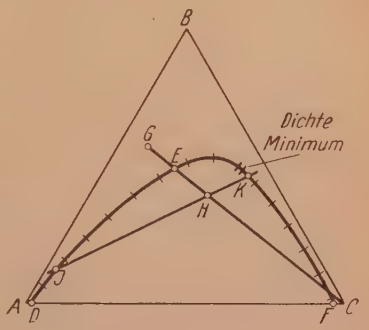


Abb. 2.

Darstellung und Berechnungen von Entmischungen ternärer Systeme im Dreiecksdiagramm.

Es liege das System Kohlenwasserstoff-Alkohol-Wasser vor, kurz bezeichnet mit Kw-Alk-Wa. Im Diagramm (vgl. Abb. 2) bedeutet Punkt A 100% Kw, Punkt B 100% Alk und Punkt C 100% Wa. Das Gebiet der klaren stabilen Lösung ABCFEDA ist durch die Trübungslinie DEF von den instabilen Lösungen, dem Entmischungsgebiet DEFD geschieden. Mischungen innerhalb des letzteren Gebietes sind nicht existenzfähig, sondern spalten sich durch Entmischung in zwei getrennte klare Lösungen verschiedener Zusammensetzung und Schichthöhe. Drückt nun G eine bestimmte klare Mischung KwAlkWa aus, so kommt Zugeben von Wasser dadurch zum Ausdruck, daß man sich im Diagramm auf einer Geraden von G aus in Richtung auf C zu bewegt; dabei erreicht man die Trübungslinie im Punkte E. Ein weiterer Wasserzusatz, der etwa theoretisch zum Punkte H führen müßte, ergibt eine Mischung, die nicht mehr beständig sein kann. Es tritt vielmehr Aufspaltung in zwei Entmischungsschichten, dargestellt durch die Punkte J und K, ein. Die Mengen dieser gekoppelten Punkte verhalten sich nach Obigem umgekehrt wie die zugehörigen Abstände von H, also $J : K = HK : JH$. Es muß dabei noch bekannt sein, unter welchem Winkel die Gerade JK durch H gelegt werden muß. Dies wird durch den Verteilungsquotienten bestimmt, wie im folgenden gezeigt wird.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, das Dreiecksdiagramm nicht auf Gewichts-, sondern auf Volumprozenten aufzubauen. Denn einmal hat man es beim Titrieren mit ml zu tun und liest überhaupt bequemer Flüssigkeitsstände nach Litern oder Millilitern ab als sie zu wägen. Ein weiterer Vorteil ergibt sich bei der Einführung des Verteilungsquotienten.

Allgemein gilt nach dem Verteilungssatz im ternären System:

„Der gut lösliche Stoff (Alk) verteilt sich zwischen den beiden anderen, untereinander nur beschränkt löslichen Stoffen (Wa und Kw) so, daß seine Konzentration in dem einen davon zu seiner Konzentration im anderen in einem (annähernd) festen Verhältnis steht."

Dieses Verhältnis, Verteilungsquotient genannt, kann für unsere Zwecke als annähernd konstant angesehen werden.

Bestimmung des Verteilungsquotienten.

Bedeutet also $\frac{\text{a Gramm Alk}}{\text{100 ml Wa}} = V_1$ die erste Konzentration

und $\frac{\text{b Gramm Alk}}{\text{100 ml Kw}} = V_2$ die zweite Konzentration,

so ergibt sich der Verteilungsquotient $q = \frac{V_1}{V_2}$.

Um einheitlich Volumteile zu schaffen, führt man die Dichte ein und ersetzt a Gramm durch $\frac{a}{d}$ ml, also

$$\text{Konzentration Alk/Wa} \quad V_1 = \frac{a}{100\,d} \quad \text{sowie}$$

$$\text{Konzentration Alk/Kw} \quad V_2 = \frac{b}{100\,d}$$

$$\text{und daraus} \quad q = \frac{V_1}{V_2} = \frac{a'}{b'},$$

wobei jetzt a′ und b′ Volumprozente bedeuten.

Während hier jedoch a′ Teile Alk auf 100 Teile Wa bzw. b′ Teile Alk auf 100 Teile Kw bezogen sind, liegen im Dreiecksdiagramm (vgl. Abb. 1) die Verhältnisse anders. Dort ergeben je zwei Seitenabschnitte r Teile Alk und s Teile Wa zusammen 100 Teile, ebenso t Teile Alk und u Teile Kw zusammen 100 Teile. Im Gegensatz zu oben, wo konstant 100 Teile Wa bzw. Kw vorlagen, können jetzt Wa und Kw alle möglichen Werte zwischen O und 100 annehmen. Da es aber jederzeit möglich ist, ein Verhältnis $V_1 = \frac{a'}{100}$ in $\frac{r}{s}$ bzw. $V_2 = \frac{b'}{100}$ in $\frac{t}{u}$ umzuwandeln, folgt also

$$q = \frac{V_1}{V_2} = \frac{r \cdot u}{s \cdot t}.$$

Damit ist ein einfacher Weg gezeigt, mittels des Dreiecksdiagramms die

Bestimmung des Verteilungsquotienten q

durchzuführen (vgl. Abb. 3).

Ausgehend von einem bekannten, klargelösten ternären Gemisch G gibt man bekannte Mengen Wa zu und erreicht längs der Linie GC im Diagramm einen Punkt H_1, der wegen Überschreitung der Trübungsgrenze im instabilen Gebiet liegt und infolgedessen in die zwei Punkte J und K sich aufspaltet. Da diese Orte, wie vorher gezeigt wurde, auf der Trübungslinie liegen und darauf mittels Dichtebestimmung genau festgelegt werden können, ist auch die Zusammensetzung dieser beiden entmischten Schichten genau zu bestimmen. Durch Verlängerung der Geraden JK bis zu den Schnittpunkten P_1 und O_1 auf den Dreiecksseiten sind wir in der Lage, die beiden ternären Mischungen K und J in binäre P_1 und O_1 umzuwandeln, wie im vorausgehenden erwähnt wurde. Damit sind die Abschnitte $CP_1 = r$, $P_1B = s$, $AO_1 = t$, $O_1B = u$ gewonnen. In obige Formel eingesetzt ergibt sich daraus der gesuchte Verteilungsquotient q.

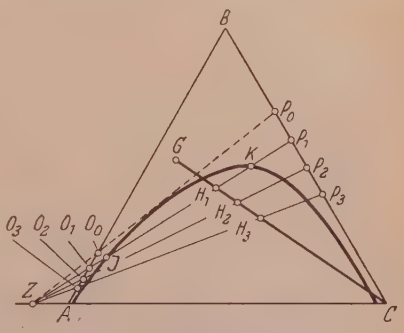


Abb. 3.

Praktisches Beispiel: Im System Methylenchlorid-Methanol-Wasser haben sich die Abschnitte $r = 60$, $s = 100 - 60 = 40$, $t = 11{,}3$, $u = 100 - 11{,}3 = 88{,}7$ ergeben; daraus folgt der Verteilungsquotient für Methanol zwischen Methylenchlorid und Wasser:

$$q_1 = \frac{r \cdot u}{s \cdot t} = \frac{60 \cdot 88{,}7}{40 \cdot 11{,}3} = 11{,}8.$$

Zu weiterer Überprüfung dieses Wertes sucht man ein zweites Koppelungspaar P_2O_2 auf, auch ein drittes Paar P_3O_3, und erhält übereinstimmend

$$q_2 = \frac{50 \cdot 92{,}2}{50 \cdot 7{,}8} = 11{,}8$$

$$q_3 = \frac{40 \cdot 94{,}6}{60 \cdot 5{,}4} = 11{,}8.$$

In dem gewählten System stimmen die Werte von q_1, q_2 und q_3 so gut überein, daß man praktisch q als konstant ansehen kann. Inwieweit diese Übereinstimmung auch in anderen System vorhanden ist, bleibt gesonderten Untersuchungen von Fall zu Fall überlassen.

Weiter zeigt sich, daß die Koppelungslinien P_1O_1, P_2O_2 und P_3O_3 nach einem gemeinsamen Fluchtpunkt Z zusammenzulaufen scheinen. In erster Annäherung ist es zulässig als Konstruktionshilfe, von diesem Punkte Z als scheinbaren gemeinsamen Ursprungspunkt aller fächerförmig ausstrahlenden Koppelungslinien Gebrauch zu machen, obwohl dies streng genommen nicht gilt. Er kann mit genügender Genauigkeit als Schnittpunkt der Geraden AC und einer möglichst steilen Koppelungslinie P_0O_0 festgelegt werden. Mit Hilfe des Punktes Z sind wir nunmehr in der Lage, eine

Vorausbestimmung über noch unbekannte Entmischungsverhältnisse

abzugeben, die beim Zusatz bestimmter Wassermengen zu einem klaren ternären Gemisch eintreten werden. Da der Winkel, unter dem irgendeine Koppelungslinie im Diagramm zu legen ist, durch Punkt H, der einem bestimmten Wasserzusatz entspricht, und Punkt Z festliegt, sind damit auch die Schnittpunkte K und J mit der Trübungslinie bekannt und man kann im voraus sagen, wie die Zusammensetzungen der Schichten sein werden, die diesen Punkten K und J entsprechen, und welches die Schichthöhen sein werden, die sich ja umgekehrt wie die Abstände HK und HJ verhalten müssen.

Es sei nebenbei bemerkt, daß durch Volumkontraktionen bei den Mischungsvorgängen sich mitunter kleine Abweichungen in den Volumabmessungen ergeben können, die hier nicht berücksichtigt sind. Die dadurch auftretenden Fehler halten sich aber in sehr mäßigen Grenzen. Für die allgemeinen Zwecke der Praxis ist immer noch eine genügende Genauigkeit vorhanden.

Da $s = 100 - r$ und $u = 100 - t$, läßt sich die Formel für q auch schreiben

$$q = \frac{r \cdot u}{s \cdot t} = \frac{r \cdot (100 - t)}{(100 - r) \cdot t},$$

wonach

$$t = \frac{100\,r}{r + q\,(100 - r)}.$$

Bei Kenntnis des Verteilungsquotienten q läßt sich also jederzeit zu einem bekannten Schnittpunkt r der Koppelungslinie auf der Dreiecksseite BC der zweite Schnittpunkt t auf der anderen Seite AC genau berechnen, was für eine Überprüfung der Ablesungen manchmal notwendig sein kann.

Wie praktische Betriebsaufgaben mit Hilfe des vorstehend erläuterten Koppelungsgesetzes gelöst werden können, soll das folgende Beispiel zeigen:

Ausschüttelungsaufgabe.

Eine bekannte Mischung, etwa 60 Kw 35 Alk 5 Wa, soll durch einmaligen Zusatz von Wa so weit ausgeschüttelt werden, daß die ölige Kw-reichere Schicht den Anteil Kw in einer Konzentration von 95% enthält. Wieviel Wa ist dazu notwendig?

Lösung. Vgl. Abb. 4.

Um die Mischung durch Wa-Zusatz im geforderten Sinne zu verändern, muß man auf der Geraden ausgehend von Punkt Y in Richtung C bis zum gesuchten Punkt X fortschreiten, der dadurch gefunden wird, daß er den Schnittpunkt mit der Koppelungslinie ZJK darstellt. Der Fluchtpunkt Z ist nach Obigem für jedes System aus dem Verteilungsquotienten genügend genau bestimmt. Weiterhin muß der Punkt J als Koppelungspunkt auf der Trübungslinie liegen und nach der Aufgabenstellung eine Mischung mit 95% Kw darstellen. Er wird folglich als Schnittpunkt der Trübungslinie mit der in Bild 4 angedeuteten Diagrammlinie für 95% Kw gefunden und entspricht der Schichtzusammensetzung 95 Kw 4 Alk 1 Wa. Nachdem so die Koppelungslinie ZJ festliegt, wenn nötig noch durch Nachkontrolle über die Punkte V und W (r = AV, t = CW) gesichert ist, läßt sich der Punkt X = 35,6 Kw 20,8 Alk 43,6 Wa aus dem Diagramm genügend genau ablesen und daraus der gesuchte Wa-Zusatz leicht berechnen. Man geht folgendermaßen vor: Da die absoluten Mengen von Kw und Alk des Ausgangsgemisches unverändert bleiben, ist nur der Faktor zu ermitteln, mit dem die 35,6% Kw und 20,8% Alk zu multiplizieren sind, um auf die Ausgangswerte von 60 Kw bzw. 35 Alk zu kommen. Dieser Faktor ist im vorliegenden Beispiel 1,68. Auf die Wa-Menge angewendet ergibt sich $43{,}6 \cdot 1{,}68 = 73{,}0$. Gegenüber der absoluten Ausgangsmenge von 5 Wa sind das also 73 — 5 = 68 Teile mehr, bezogen auf 100 Ausgangsteile der ganzen Mischung. Dasselbe folgt übrigens aus der Differenz 1,68—1,00 = 0,68, dem Unterschied des Erweiterungsfaktors gegenüber der Einheit des Ausgangsgemisches. Auf 100 Teile Ausgangsgemisch 60 Kw 35 Alk 5 Wa müssen also 68 Teile Wasser hinzugesetzt werden, damit der Anteil Kw in der Kw-reicheren Entmischungsschicht 95% beträgt.

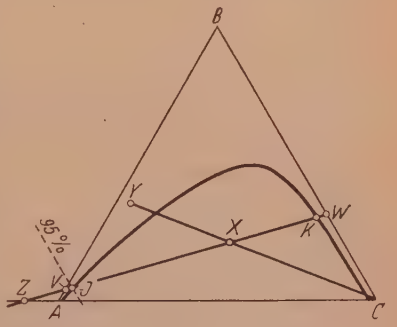


Abb. 4.

Will man sich außerdem noch über Zusammensetzung und Schichtmengen der einzelnen Schichten J und K unterrichten, so folgt aus dem Diagramm:

Zusammensetzung J: 95,0 Kw 4,0 Alk 1,0 Wa
K: 3,4 Kw 30,0 Alk 66,6 Wa

weiterhin aus den Abständen JX = 106,4 und XK = 58,1 sowie ihrer Summe JK = 164,5 (gemessen in mm auf dem Koordinatenpapier von Schleicher & Schüll):

$$\text{Menge J: } \frac{168 \cdot 58{,}1}{164{,}5} = 59{,}3 \text{ Raumteile}$$

$$\text{Menge K: } \frac{168 \cdot 106{,}4}{164{,}5} = 108{,}7 \text{ Raumteile}$$

Zusammen 168,0 Raumteile.

Wirtschaftlichste Ausschüttlung.

Aufgabe: Wie groß muß der einmalige Wasserzusatz sein, damit möglichst viel Kw nach dem Ausschütteln in der öligen, Kw-reichen Schicht vorhanden ist?

Untersucht man die Verhältnisse näher, die sich durch fortschreitenden Wasserzusatz zu einem ternären Ausgangsgemisch ergeben, so stellt sich heraus, daß zwar die absolute Menge Kw anfänglich in der Kw-reichen Schicht zunimmt, daß dann aber ein Stillstand eintritt und schließlich die absolute Menge wieder abnimmt, obwohl die relativen %-Mengen von Kw immer im Steigen bleiben. Dieses scheinbare Paradoxon erklärt sich daraus, daß durch Zusatz größerer Wassermengen zwar nicht in prozentualer, aber in absoluter Hinsicht zunehmende Mengen Kw in die wässerige Schicht zurückwandern, so daß umgekehrt in der öligen Schicht entsprechend die Kw-Mengen abnehmen müssen.

Die Verhältnisse, die sich nach steigenden Zusätzen von Wasser ergeben, seien in den Tabellen 1 und 2 als fertiges Rechenergebnis zusammengestellt.

Tabelle 1. *Prozentische Zusammensetzung der Öl- und Wasserschichten.* (Ausgangsmischung: 30% Kw 50% Alk 20% Wa.)

Nr.	Volum-Erweiterung	Wasser-Zusatz auf 100	Ölschicht			Wasserschicht		
			Kw	Alk	Wa	Kw	Alk	Wa
1	10 : 9	11,1	83,6	14,2	2,2	14,9	51,9	33,2
2	10 : 8	25,0	89,6	9,0	1,4	7,5	47,8	44,7
3	10 : 7	42,9	92,1	6,8	1,1	4,7	41,4	53,9
4	10 : 6	66,7	94,0	5,1	0,9	4,0	34,6	61,4
5	10 : 5	100,0	95,7	3,6	0,7	3,2	28,1	68,7
6	10 : 4	150,0	97,0	2,5	0,5	2,8	22,0	75,2
7	10 : 3	233,3	97,9	1,7	0,4	2,6	16,0	81,4
8	10 : 2	400,0	98,8	0,9	0,3	2,2	10,3	87,5
9	10 : 1	900,0	99,3	0,4	0,3	2,0	5,0	93,0

Tabelle 2. *Absolute Mengen, bezogen auf 100 Raumteile derselben.* (Ausgangsmischung: 30% Kw 50% Alk 20% Wa.)

Nr.	Öl-schicht	Wasser-schicht	Gesamt-volum	Ölschicht			Wasserschicht		
				Kw	Alk	Wa	Kw	Alk	Wa
1	19,8	91,3	111,1	16,6	2,8	0,4	13,4	47,2	30,7
2	25,1	99,9	125,0	22,5	2,3	0,3	7,5	47,7	44,7
3	**26,6**	116,3	142,9	24,5	1,8	0,3	5,5	48,2	62,6
4	26,2	140,5	166,7	**24,6**	1,3	0,3	5,4	48,7	86,4
5	25,7	174,3	200,0	24,6	0,9	0,2	5,4	49,1	119,8
6	24,5	225,5	250,0	23,7	0,5	0,2	6,3	49,5	169,8
7	22,2	311,1	333,3	21,8	0,3	0,1	8,2	49,7	253,1
8	19,7	480,3	500,0	19,4	0,2	0,1	10,6	49,8	419,9
9	8,9	991,1	1000,0	8,8	0,1	0,0	21,2	49,9	920,0

Wie sich daraus erkennen läßt, liegt das Maximum der absoluten Menge von Kw mit 24,6 Raumteilen von insgesamt vorhandenen 30 Raumteilen Kw in der Zusatzstufe Nr. 4, um von Nr. 5 ab wieder abzufallen. Die Ölschicht hat schon zuvor, bei Stufe Nr. 3 mit 26,6 Raumteilen, ihre größte Ausdehnung erreicht, weil durch die darin enthaltene größere Alk-Menge das Verhältnis ein günstigeres ist. Obwohl also die prozentuale Anreicherung von Kw über Zusatz Nr. 5 hinaus weiter zunimmt, tritt im absoluten Maße eine laufende Abnahme ein. Der für eine wirtschaftliche Ausschüttelung günstigste Wasserzusatz, mit dem größtmögliche Kw-Mengen in der öligen Schicht erzielt werden, liegt laut obenstehender Tabelle somit bei rund 70 (genauer 66,7) Raumteilen Wasser, die auf 100 Raumteile Ausgangslösung der Zusammensetzung 30% Kw 50% Alk 20% Wa zuzusetzen sind.

Zusammenfassung.

Die rechnerische Verfolgung und Auswertung von Entmischungsvorgängen bei ternären Flüssigkeitsgemischen beschränkter Löslichkeit mittels des Dreieckdiagramms wurde an mehreren praktischen Beispielen gezeigt. Dabei wurden dargelegt:

die Regel über die Aufspaltung von Lösungsgemischen (Koppelungsgesetz);

die Anwendung der Trübungskurve zur Ermittlung der Zusammensetzung einer klaren ternären Lösung;

die Darstellung von Entmischungsvorgängen auf dem Dreiecksdiagramm;

die Anwendung des Verteilungssatzes und die Bestimmung des Verteilungsquotienten;

die Vorausberechnung der durch einen bestimmten Wasserzusatz bewirkten Schichtenbildungen nach Menge (Schichthöhe) und Zusammensetzung;

die Ausschüttelung mit dem Ziel, eine bestimmte Zusammensetzung oder Konzentration eines Stoffes in einer Schicht zu erreichen;

die Berechnung des wirtschaftlich günstigsten Wasserzusatzes, der zur höchstmöglichen Anreicherung eines bestimmten Stoffes in einer Entmischungsschicht nötig ist.

Dr. Heinrich Zellner, (13b) Freising, Haydstraße 8.

Zur Bleititration mit Molybdat.

Von

Artur Kutzelnigg.

(Eingegangen am 23. Februar 1949.)

Das bei der bekannten Blei-Bestimmung durch Titration mit Ammoniummolybdatlösung nach Alexander[1] als Indikator verwendete Tannin sollte durch einen anderen, den Endpunkt schärfer anzeigenden Indikator ersetzt werden.

Als sehr geeignet für diesen Zweck erwies sich Rhodankalium, das bei gleichzeitiger Zugabe von Zinn(II)-chlorid bekanntlich mit Molybdat eine Rotfärbung gibt, die auf der Bildung des komplexen Kaliummolybdänrhodanides $K_3[Mo(CNS)_6]4H_2O$ beruht[2]. Man verwendet an Stelle der Tanninlösung je einen Tropfen der gesättigten Lösungen von Kaliumrhodanid und von Zinn(II)-chlorid. Der Farbumschlag nach rot ist besser zu erkennen als der mit Tannin erfolgende Umschlag nach braun. Die Indikatorlösungen sind im Gegensatz zu Tannin haltbar.

---

[1] Alexander, H. H.: Engin. Mining. J. **55**, Nr. 13; vgl. z. B. Lunge-Berl: Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., 2. Bd., S. 388, (1922): vgl. diese **Z. 41**, 658 (1902).

[2] Vgl. z. B. Strebinger, R.: Praktikum der qualitativen chemischen Analyse, Wien 1944.

Dr.-Ing. habil. Artur Kutzelnigg, (22a) Homberg (Niederrh.), Blumenstr. 21.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius · A. Kurtenacker · A. Eichler · O. Sauter.

Literatur. Strecker-Mahr, *Chemische Übungen für Mediziner.* Neunte Auflage, neu bearbeitet von Carl Mahr. 184 Seiten. Verlag von Carl Winter, Heidelberg 1948. Preis brosch. DM 6.80.

Frühere Auflagen dieser viel benutzten und bewährten Anleitung sind an dieser Stelle[1] besprochen worden. Die jetzt vorliegende neunte Auflage hat nach dem Ableben seines Lehrers Wilhelm Strecker sein Schüler und Mitarbeiter Carl Mahr bearbeitet, wobei er den derzeitigen schwierigen Studienverhältnissen Rechnung tragen mußte. Im Vorwort schreibt er darüber unter anderem:

„Einmal ist die Fülle des naturwissenschaftlichen Tatsachenmaterials, das an den jungen Mediziner herangebracht werden muß, noch größer, die Zeit zu seiner Bewältigung aber noch geringer geworden, zum anderen haben die Ereignisse der letzten Jahre wohl überall in Deutschland die praktischen Möglichkeiten eines Medizinerkurses stark eingeschränkt und es ist zu befürchten, daß dieser Zustand noch längere Zeit bestehenbleibt. Beide Gründe legten einen Verzicht auf die experimentelle Belegung einer übergroßen Vielzahl von Einzeltatsachen nahe zugunsten eines Hinarbeitens auf wirkliches Verständnis der grundlegenden Erscheinungen und Gesetzmäßigkeiten. Es wurde deshalb eine ganze Anzahl der in den früheren Auflagen enthaltenen Versuche gestrichen, die Besprechung einzelner weniger wichtiger Elemente sogar ganz eliminiert. Dafür wurde der größte Wert darauf gelegt, soweit wie möglich durch Versuche, vor allem aber durch ausführliche Erläuterungen die Grundlagen der Chemie nahezubringen, chemisches Denken zu lehren und die für den Anfänger bestehenden typischen Schwierigkeiten zu überwinden. Das Praktikum stellt daher geringere Anforderungen als bisher an das Gedächtnis, aber erhöhte an das Verständnis. Es kann nur dann mit Nutzen durchgearbeitet werden, wenn außer der praktischen Ausführung der Versuche auch eine intensive theoretische Durcharbeitung des Inhaltes erfolgt. Um diese anzuregen, wurden zahlreiche Verweise auf bereits durchgenommenen Stoff, Hinweise auf Analogien sowie kurze Fragen eingeschaltet. Vor allem aber wurden neben den praktischen Versuchen theoretische „Aufgaben" gestellt, die Berechnungen,

[1] Vgl. diese Z. **80**, 59 (1930); **114**, 426 (1938).

Aufstellung besonders instruktiver Gleichungen oder Zurückführung von Erscheinungen auf bereits besprochene allgemeine Gesetzmäßigkeit erheischen. Diese Aufgaben, die als Hausarbeit erledigt oder im Seminar durchgesprochen werden können, geben dem Studenten die Möglichkeit, seine Vertrautheit mit chemischen Fragen zu prüfen, sie lassen überdies erkennen, ob die Teilnehmer des Kurses sich klare Vorstellungen erarbeiten."

Ganz abgesehen von dieser Umarbeitung hat Mahr auf Grund seiner Unterrichtserfahrung noch viele wichtige Änderungen vorgenommen. Z. B. werden die Elemente der Hauptgruppen nach dem Periodensystem besprochen, die Elemente der Nebengruppen nach dem bekannten analytischen Trennungsgang. Überall wird das Interesse an den chemisch-analytischen Vorgängen geweckt und das Verständnis gefördert, so daß man den Studierenden der Medizin dieses nützliche Buch nur empfehlen kann.

G. Kortüm: *Kolorimetrie und Spektralphotometrie.* Eine Anleitung zur Ausführung von Absorptions-, Fluorescenz- und Trübungsmessungen an Lösungen. Zweite verbesserte Auflage. VI, 236 Seiten mit 97 Abbildungen im Text. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1948. Preis brosch. DM 16.50.

Die erste Auflage dieses als Band II der Sammlung „Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis" erschienenen vorzüglichen Buches ist an dieser Stelle[1] eingehend gewürdigt worden. Die Kriegsereignisse haben den Satz der zweiten Auflage zweimal vernichtet, deshalb kann diese erst jetzt erscheinen. Der Verfasser hat durch Ergänzungen und durch Berücksichtigung der neuen Literatur das Buch auf den neuesten Stand gebracht. Dieses wird sich viele neue Freunde erwerben. Die Ausstattung des Buches ist friedensmäßig.

H. Bode und H. Ludwig: *Chemisches Praktikum für Mediziner.* 8. Auflage. IX, 134 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1948. Preis brosch. DM 6.60.

Die in rascher Folge erschienenen früheren Auflagen dieses ausgezeichneten Leitfadens sind in der Mehrzahl an dieser Stelle besprochen[2] worden. Die neue Auflage, die infolge der Zeitumstände erst jetzt erscheint, ist sehr sorgfältig umgearbeitet worden. Sie wird sich bald neue Freunde erwerben und dazu beitragen, bei den angehenden Medizinern das Verständnis für die Chemie zu fördern. Die Ausstattung des Leitfadens verdient alles Lob.

Wilhelm H. Westphal: *Kleines Lehrbuch der Physik ohne Anwendung höherer Mathematik.* Mit 283 Abbildungen. VIII, 251 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1948. Preis geb. DM 9.60.

---

[1] Vgl. diese Z. **125**, 424 (1943).

[2] Vgl. diese Z. **89**, 204 (1932); **114**, 426 (1938); **119**, 423 (1940); **122**, 419 (1941).

Ein modernes kleines Lehrbuch der Physik ohne Anwendung höherer Mathematik ist nicht für Studierende der Physik bestimmt, sondern für solche Studierende, die sich mit der Physik nur am Rande ihres Studienfaches beschäftigen. Diese werden ein solches Buch gern durcharbeiten, wenn es, wie hier, von einem Meister seines Faches verfaßt ist. Wenn auch auf die Anwendung höherer Mathematik bewußt verzichtet wird, muß der Leser doch mit den trigonometrischen Funktionen umgehen können. Die Vektorrechnung wird nur erklärt und an Beispielen erläutert.

Nach einer kurzen Einleitung wird die gesamte Physik in 7 Kapiteln abgehandelt: Mechanik der Massenpunkte und der starren Körper. – Mechanik der Stoffe. – Wärmelehre. – Elektrostatik. Elektrische Ströme. – Magnetismus und Elektrodynamik. – Die Lehre vom Licht und allgemeine Strahlungslehre. – Die Atome.

Die Darstellung ist klar und durch Einfügung von geschickt gewählten Beispielen anregend. Unterstützt wird sie durch eine große Zahl von Abbildungen. Dabei ist das große Gebiet der Physik in einem engen Rahmen zusammengefaßt. Das letzte Kapitel „Atome" begegnet heute besonderem Interesse.

Das Buch wird sich sicher viele Freunde erwerben. R. Fresenius.

J. Heyrovský: *Polarographisches Praktikum.* VI, 118 Seiten mit 90 Abbildungen im Text, 8° (Band IV der Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis von E. Zintl †, herausgegeben von R. Brill). Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1948. Preis DM 8.40.

Das bekannte Buch von H. Hohn „Chemische Analysen mit dem Polarographen"[1] ist vergriffen. Sein Inhalt würde auch der neuesten Entwicklung der Polarographie nicht mehr entsprechen. Aus diesen Gründen fand sich der Begründer der Polarographie, Prof. Heyrovský, bereit, das vorliegende Praktikum zu schreiben, in dem seine mehr als zwanzigjährigen praktischen Erfahrungen mit der polarographischen Methode niedergelegt sind.

Der erste Teil des Buches behandelt die Meßanordnungen, beginnend mit den einfachsten physikalischen Apparaten, an denen das Wesen der polarographischen Methode und die Durchführung einiger Analysen studiert werden können. Die Beschreibung des Polarographen und seiner Vorrichtungen, die Prüfung der Apparatur und die Erläuterung der Ursachen von Störungen des Kurvenverlaufs beenden den Abschnitt. Der größte Teil des Buches handelt von praktischen polarographischen Bestimmungen. In den ersten vier Abschnitten dieses Teils wird an Hand von Beispielen erläutert, wie man den oft störenden Einfluß des Luftsauerstoffs zu beseitigen hat. Es folgen die Abschnitte mikroanalytische Untersuchungen, Unterdrücken der Maxima, Analyse einer Lösung unbekannter Zusammensetzung, oszillographische Potential-Zeit-Kurven. Schließlich werden Tabellen der Depolarisationspotentiale und ein Verzeichnis der erforderlichen Geräte und Reagenzien gebracht.

Das Praktikum kann allen Interessenten der polarographischen Analyse warm empfohlen werden. A. Kurtenacker.

[1] Vgl. diese Z. **109**, 181 (1937).

Die röntgenographische Absorptionsanalyse läßt sich, wie H. KRAINER[1] zeigte, sehr gut zur Schnellbestimmung von Legierungsbestandteilen in der Stahlanalyse verwenden. Man mißt die Intensitätsschwächung von Röntgenstrahlen bestimmter Wellenlängen beim Durchgang durch das zu untersuchende Material. Zur Feststellung der Intensitäten dient das Elektronenzählrohr der Reichs-Röntgenstelle, das ein viel rascheres Arbeiten gestattet als das photographische Verfahren. Die Bestimmung von Wolfram im Stahl, die als erstes Anwendungsbeispiel genauer untersucht wurde, ist einschließlich der Herstellung der Probeplättchen in 5 Minuten beendet. Die Genauigkeit beträgt je nach Wolframgehalt $\pm 0{,}1\%$ (bei Gehalten bis zu 5% W) bzw. 0,2% (bei Gehalten über 10% W). Andere Legierungselemente beeinträchtigen die Wolframbestimmung, doch kann ihr Einfluß durch Untersuchung entsprechender Eichproben oder durch Anbringen von Korrekturen ausgeschaltet werden.

Außer für die Wolframbestimmung dürfte sich das Verfahren z. B. für die Bestimmung von Niob und Tantal im Stahl mit Vorteil anwenden lassen.

A. KURTENACKER.

Über Versuche zu einer elektrolytisch-potentiometrischen Analyse berichten W. OELSEN und P. GÖBBELS[2]. Der Grundgedanke dieser Methode ist, den elektrischen Strom nicht nur wie bei der potentiometrischen Titration als Indikator zur Feststellung des Endpunktes zu benutzen, sondern auch den Ablauf der Reaktion elektrolytisch zu bewirken. Das gelingt bei Reduktionen, Oxydationen oder Neutralisationen sehr einfach mit Hilfe des FARADAYschen Gesetzes. 96500 Coulombs entsprechen der Umsetzung eines g-Äquiv. Substanz, z. B. der Reduktion von 1 g-Äquiv. Eisen an der Kathode. Eine Maßflüssigkeit wird also bei dieser „elektrolytischen Titration" nicht verwendet. Die zur Strommengenmessung dienenden Instrumente wie Ampèremeter und Uhr, oder Coulommeter geben über das FARADAYsche Gesetz die umgesetzte Menge unmittelbar an. Die Genauigkeit ihrer Eichung und Anzeige reicht in den meisten Fällen an diejenige der Einstellung und Mengenbestimmung mit Bürette und Pipette heran. Darüber hinaus ist die Stromstärke mit Hilfe von Widerständen beliebig zu ändern, so daß besonders auch kleine Zugaben sehr genau und gleichmäßig bewerkstelligt werden können. Dieser Umstand läßt die elektrolytische Titration für Mikrobestimmungen besonders geeignet erscheinen. Das Verfahren wird sich bei Anwendung von geeigneten Zählwerken für die Strommenge und einigen anderen Vorrichtungen sehr wahrscheinlich zu automatischen, selbstregistrierenden Betimmungsverfahren ausgestalten lassen[3].

OELSEN und GÖBBELS geben folgende Anwendungsbeispiele für das Verfahren an.

---

[1] Arch. Eisenhüttenw. **20**, 9 (1949).

[2] Stahl und Eisen **69**, 33 (1949).

[3] L. SZEBELLÉDY und Z. SOMOGYI (diese Z. **112**, 313, 323, 332, 385, 391, 395, 400 [1938]) berichteten bereits vor längerer Zeit eingehend über Anwendungsmöglichkeiten der „coulometrische Analyse als Präzisionsmethode". Zum Unterschied von OELSEN und GÖBBELS verwenden SZEBELLÉDY und SOMOGYI visuelle Indikatoren

Reduktion von Lösungen: Die verwendete Apparatur ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Sie entspricht der Forderung, die Elektrolyse mit möglichst quantitativer Stromausbeute auszuführen. Die zu reduzierende Lösung muß also möglichst schnell an die Kathode herangeführt werden, ohne daß sich Wasserstoff abscheidet. Diese Bedingung wird durch die rotierende zylindrische Elektrode K aus glattem, aber durchlochtem Platinblech erfüllt. Auch eine hohe Konzentration des zu reduzierenden Stoffes ist von Vorteil. Als besonders geeignet hat sich der Kunstgriff erwiesen, eine schwerer zu reduzierende Substanz, also bei der Titration von Permanganat etwa Eisen(III)-Salz, zuzufügen. Das entstehende Reduktionsprodukt des schwerer reduzierbaren Stoffes wirkt dann regulierend auf den leichter reduzierbaren Stoff, dessen Reste wegen der nahe am Äquivalenzpunkt nur geringen Konzentration sehr langsam an die Kathode gelangen. Auch durch Erhöhung der Temperatur wird bekanntlich eine Beschleunigung der Nachlieferung an die Kathode und damit höhere Sicherheit in der elektrolytischen Titration erreicht. Die Anode, an der Oxydationsvorgänge erfolgen, muß durch ein Diaphragma möglichst vollständig von der zu reduzierenden Lösung getrennt werden. Hierzu dient eine für Stromschlüssel gebräuchliche Porzellanfritte. Als Anode dient etwa eine von Kaliumsulfatlösung umgebene Bogenlampenkohle A. Zur Verfolgung des Reduktionsverlaufes verwenden die Verfasser die Platinelektrode I, die wie bei der üblichen potentiometrischen Maßanalyse gegen eine Kalomelelektrode geschaltet wird.

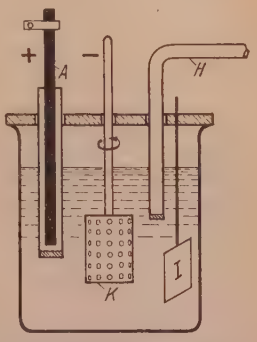


Abb. 1. Elektrolysiervorrichtung zur Reduktion von Lösungen. – A = Anode (Bogenlampenkohle), K = Kathode (rotierende Siebelektrode), H = Heber (K_2SO_4-Lösung) zur Kalomelelektrode, I = Indikatorelektrode.

Die Reduktionen wurden in schwefelsaurer Lösung (1 : 6 verdünnt) bei etwa 70° unter Überleiten von Kohlendioxyd ausgeführt. Bei der Reduktion von Permanganatlösung wird bis zum Potentialsprung eine um 3 bis 5% zu hohe Strommenge verbraucht, die Lösung bleibt weit über den Sprung hinaus gefärbt und an der Kathode entwickelt sich Wasserstoff. Nach Zusatz von Eisen(III)-Salz wird dagegen wie oben angegeben die berechnete Strommenge für die vollständige Reduktion des Permanganat-Ions verbraucht. Wasserstoffentwicklung setzt nun erst gegen Ende der Eisenreduktion ein. Die Eisenmenge wird wiederum ein wenig zu hoch gefunden. Dieselben Verhältnisse ergaben sich bei der Reduktion von Vanadat, nur daß hier die aus der Strommenge bis zum „Eisensprung" berechnete Eisenmenge um weniger zu hoch ist. Dies wird darauf zurückgeführt, daß nach der Reduktion des Eisensalzes noch die Reduktion des vierwertigen

zur Feststellung des Titrationsendes. Das Verfahren erwies sich als sehr gut brauchbar zur Titerstellung von 0,1 n Salzsäure, 0,1 n Schwefelsäure, 0,1 n Natronlauge, zur Metallbestimmung in Salzen und organischen Verbindungen, zur Bestimmung von Rhodan, Hydrazin und Hydroxylamin. Oelsen und Göbbels waren die Arbeiten von Szebellédy und Somogyi offenbar nicht bekannt (Der Referent).

Vanadins zum dreiwertigen erfolgen kann, wodurch, wie oben angedeutet, die Wasserstoffentwicklung weiter hinausgeschoben wird. Permanganat und Vanadat können also bei Gegenwart von Eisen(III)-Salz quantitativ durch die äquivalente Strommenge bestimmt werden, wogegen für die Reduktion des Eisens etwas zu hohe Strommengen verbraucht werden.

Eine bemerkenswerte Beobachtung liegt noch darin, daß man bei der elektrolytisch-potentiometrischen Analyse keine besondere Bezugselektrode braucht. Da die Lösung, wenn sie unter Strom steht, an der Kathode stets weiter reduziert ist als die an der Indikatorelektrode vorbeiströmende Hauptmenge derselben, besteht zwischen Kathode und Indikatorelektrode ein Spannungsunterschied, der direkt gemessen werden kann, wenn man die Kathode als Bezugs- bzw. zweite Indikatorelektrode einschaltet. Vor dem Äquivalenzpunkt steigt die Potentialdifferenz stark an, um dann beim Äquivalenzpunkt plötzlich abzufallen. Je kleiner die Elektrolysenstromstärke gewählt wird, je weniger also die Kathode der Indikatorelektrode vorauseilt, um so ausgeprägter ist der Gang dieses Spannungsunterschiedes und damit die Bestimmung des Äquivalenzpunktes um so genauer.

Elektrolytische *Oxydationstitrationen* sind ebenso anzuführen wie Reduktionen, nur macht man die rotierende Elektrode zur Anode.

Die *Neutralisationsanalyse* auf elektrolytischem Wege beruht darauf, daß bei der Elektrolyse eines neutralen Alkalisalzes die Kathodenflüssigkeit alkalisch wird, und zwar wird im Idealfall nach dem Faradayschen Gesetz durch 96500 Ampèresekunden ein g-Äquivalent Lauge abgeschieden. Hierbei muß die Wasserstoffentwicklung an der Kathode nicht unterdrückt werden wie bei Reduktionsreaktionen. Es ist also nicht notwendig, die Kathode rotieren zu lassen. Es muß nur dafür gesorgt werden, daß die verhältnismäßig schnell wandernden Hydroxyl-Ionen nicht durch das Diaphragma hindurch in den Anodenraum wandern und dort neutralisiert werden. Liegt aber als Kathodenflüssigkeit bereits eine Säure oder saure Flüssigkeit vor, so werden die entstehenden Hydroxylionen sofort mit den vorhandenen Wasserstoffionen zusammentreten, so daß eine Abwanderung in den Anodenraum nicht stattfinden kann. Voraussetzung ist, daß ein Neutralsalz wie Kalium- oder Natriumsulfat in hinreichend hoher Konzentration zugegen ist. Von besonderer Bedeutung ist die Möglichkeit, sehr kleine Säuremengen schnell und sozusagen automatisch titrieren zu können, bei der *Schwefelbestimmung in Stählen* nach dem Verbrennungsverfahren. Das hierbei in der Hauptsache gebildete Schwefel(IV)-Oxyd wird nach G. Thanheiser und P. Dickens[1] in einer Wasserstoffperoxyd enthaltenden Lösung aufgefangen und die entstandene Schwefelsäure mit einer Lauge geeigneter Konzentration potentiometrisch titriert. Bei der elektrolytischen Titration tritt an Stelle der Bürette für die Natronlauge die Elektrolysiervorrichtung. In einem Glasrohr befindet sich wie in Abb. 1 eine Bogenlampenkohle als Anode; das Glasrohr ist unten mit einem als Diaphragma dienenden Pfropfen aus Filtrierpapier verschlossen und mit gesättigter Kaliumsulfatlösung gefüllt. Als Kathode kann um das Glasrohr

[1] Arch. Eisenhüttenwesen **7**, 557 (1933/34).

eine Platinnetzelektrode gelegt oder auch ein einfaches Stück Platinblech genommen werden. Den Elektrolysierstrom liefert ein Akkumulator mit etwa 4 Volt Spannung mit geeignetem Regulierwiderstand. Die übliche Auffangflüssigkeit aus sehr verdünnter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd erhält etwa 25% der Auffangflüssigkeit an gesättigter Kaliumsulfatlösung. Übrigens empfehlen die Verfasser diesen Kaliumsulfatzusatz auch für die übliche potentiometrische Schwefelbestimmung, weil dadurch der Ausschlag des Nullinstrumentes um etwa das Fünffache erhöht werde. Die zur Stabilisierung des Wasserstoffperoxyds dienende freie Schwefelsäure der frischen Auffangflüssigkeit wird durch Einschalten des Elektrolysierstromes neutralisiert, wobei gleichzeitig Sauerstoff zur guten Durchmischung durchgeleitet wird. Auch wird die Elektrolysierstromstärke auf die gewünschte Stärke eingestellt. Ein etwaiges „Übertitrieren" kann durch Umpolen mit Hilfe des Wendeschalters leicht wieder ausgeglichen werden. Nach Verbrennen der Probe wartet man zwei Minuten, bis die Kohlensäure ausgetrieben ist, und beginnt dann mit der elektrolytischen Neutralisation. Die Stromstärke wird dabei mit Hilfe eines Widerstandes und eines Milliampèremeters auf der gewünschten Höhe gehalten und die Dauer der Elektrolyse mit einer Stoppuhr gemessen, bis der Zeiger des Galvanometers der potentiometrischen Meßeinrichtung wieder durch den Nullpunkt geht. Die Auffangflüssigkeit ist dann sogleich wieder für die nächste Messung bereit und kann dafür mehr als zwanzigmal benützt werden. Bei einem Thomasstahl mit 0,045% Schwefel werden bei 1 g Einwaage und etwa 20 Milliamp. Elektrolysierstromstärke etwa 140 Sek. benötigt; bei 0,1 g Einwaage und 3 bis 4 Milliamp. braucht man etwa 1½ Min. Man hat es in der Hand, die Dauer durch geeignete Einstellung dieser Stromstärke beliebig zu variieren. Bei 1 g Einwaage und 60 Milliamp. Elektrolysierstromstärke entspricht z. B. 1 Sekunde auf der Stoppuhr 0,001% Schwefel. Die Ausrechnungsweise ergibt sich daraus, daß 96500 Ampèresekunden einem g-Äquiv. Lauge oder Säure, also einem halben g-Atom, d. h. 16,04 g Schwefel entsprechen. Dementsprechend kommt auf eine Ampèresekunde 0,166 mg Schwefel oder bei 1 g Einwaage 0,017%.

A. Eichler.

Über Anionentrennungen durch Adsorption an Aluminiumoxyd berichtet H. Kubli[1]. Ein mit Mineralsäure (Überchlorsäure oder Salzsäure) sauer gestelltes Aluminiumoxyd hält Anionen zurück, läßt aber Kationen quantitativ durchlaufen. Die von G. M. Schwab und Gretl Dattler[2] aufgestellte Adsorptionsreihe der Anionen an dem sauren Aluminiumoxyd wurde von Kubli durch eine Anzahl weiterer Anionen erweitert, so daß sich insgesamt folgende Reihenfolge ergibt:

$$OH'—PO_4'''—\overset{SO_3''}{\underset{CrO_4''}{C_2O_4''}}—F'—[Fe(CN)_6]''''—S_2O_3''—SO_4''—\overset{[Fe(CN)_6]'''}{\underset{Cr_2O_7''}{}}—\overset{NO_2'}{\underset{CNS'}{}}$$

$$J'—Br'—Cl'—NO_3'—MnO_4'—ClO_4'—CH_3COO'—S''.$$

[1] Helv. Chim. Acta **30**, 453 (1947).

[2] Z. angew. Chem. **51**, 709 (1938).

Die einzelnen Anionen lassen sich auf der sauren Tonerdesäule an ihrer Eigenfärbung erkennen oder durch geeignete Farbreaktionen mit „Entwicklern" nachweisen. Tabelle 1 enthält die Nachweisempfindlichkeiten für einige stark adsorbierbare Anionen. Diese Empfindlichkeitswerte ergeben sich bei folgender Arbeitsweise:

Man schüttelt 20 g Aluminiumoxyd „Neuhausen" mit 100 ml Perchlorsäure (1 : 1) gut durch, läßt etwa 2 Stunden stehen, filtriert, wäscht mit 50 ml Wasser aus und trocknet 1 Stunde lang bei 120°. Ungefähr 100 bis 200 mg dieser sauren Tonerde werden unter schwachem Saugen und Klopfen trocken in ein etwa 70 mm langes Röhrchen aus Glas oder Acetylcellulose (Trinkhalm) von 2 bis 3 mm Durchm. eingefüllt, das mit einem Wattebäuschchen verschlossen ist und in einem Saugröhrchen sitzt. Man spült das Röhrchen mit 0,1 bis 0,2 ml dreifach destilliertem Wasser durch und gibt die zu untersuchende Lösung mit einer kapillar ausgezogenen Pipette auf. Wenn die Lösung bis auf 0,5 mm Höhe eingesickert ist, wird mit 0,1 bis 0,2 ml Wasser nachgewaschen. Das Wasser dient gleichzeitig zum Ausspülen der Pipette. Hierauf entwickelt man in gleicher Weise mit 1 oder 2 Reagenzien. Die Röhrchen aus Acetylcellulose können nach dem Nachwaschen mit Wasser mit einem scharfen Messer der Längsseite nach aufgeschnitten und durch Betupfen mit einem Pinsel mit Reagens entwickelt werden.

Die Versuche in Tab. 1 sind mit 0,5 ml 0,001 n Lösungen der Natrium- oder Kaliumsalze der zu prüfenden Anionen (0,25 ml je Anion) angestellt.

Bei den Halogen-Ionen erfolgte die Entwicklung nach Durchsaugen von $AgNO_3$-Lösung auf folgende drei Arten: 1. Belichtung. 2. Belichtung und Entwicklung mit dem gebräuchlichen Metol-Hydrochinon-Entwickler ohne KBr-Zusatz während 3 Min. 3. Belichtung und 2 Min. lange Behandlung mit dem physikalischen Entwickler, der eine Lösung von 1 g Metol und 5 g Citronensäure in 50 ml Wasser ist. Einem Milliliter

Tabelle 1.

Anion	Entwickler	Farbe	Empfindlichkeit γ
PO_4'''	$(NH_4)_2MoO_4$, Benzidin, NH_3-Gas	blau	0,01
$[Fe(CN)_6]''''$	$FeCl_3$	blau	0,5
S_2O_3''	$AgNO_3$	grau	0,12
$[Fe(CN)_6]'''$	$FeSO_4$	blau	0,3
Cr_2O_7''	—	gelborange	1,0
	$AgNO_3$	rot	0,5
CNS'	$FeCl_3$	rot	0,2
J'	$AgNO_3$, Metol-Hydrochinon-Entwickler	graubraun	0,04
	$AgNO_3$, physik. Entwicklung	grau	0,01
Br'	$AgNO_3$, Belichtung	graubraun	0,2
	$AgNO_3$, Metol-Hydrochinon-Entwickler	dunkelbraun	0,01
	$AgNO_3$, physik. Entwicklung	grau	0,005
Cl'	$AgNO_3$, Belichtung	grauschwarz	0,25
	$AgNO_3$, Metol-Hydrochon-Entwickler	graubraun	0,05
	$AgNO_3$, physik. Entwicklung	grauschwarz	0,01
MnO_4'	—	graubraun	0,1

dieser Lösung wird unmittelbar vor Gebrauch 1 Tropfen 2 n Silbernitratlösung zugefügt. Der physikalische Entwickler hat die Eigenschaft, an Stellen, die belichtetes Silberhalogenid enthalten, Silber anzulagern und dadurch die geringsten Spuren Silberhalogenid sichtbar zu machen.

Bei stets gleicher Arbeitsweise besteht nach Schwab und Dattler sowie nach Kubli gute Proportionalität zwischen Substanzmenge und Zonenhöhe. Man kann dies zu einer angenäherten quantitativen Bestimmung von Anionen, z. B. von S_2O_3'', MnO_4', Cr_2O_7'', $[Fe(CN)_6]''''$, Cl', Br' oder J' benutzen.

Das Adsorptionsverfahren läßt sich ferner zur Bestimmung von Alkali in Sulfaten, Phosphaten, Chromaten oder Hexacyanoferraten benutzen. Hierzu filtriert man die zu analysierende Lösung durch eine mit verdünnter Salzsäure vorbehandelte Tonerdesäule, wodurch die mehrwertigen Anionen quantitativ auf der Säule zurückgehalten und gegen das einwertige Anion der Säule ausgetauscht werden. Im Filtrat ist das Alkali also als Chlorid vorhanden und kann unmittelbar nach bekannten Methoden bestimmt werden. Das Anion, z. B. Sulfat, kann mit verdünnter Lauge aus der Säule herausgelöst und zur Kontrolle ebenfalls bestimmt werden.

Auch Trennungen, die sonst schwierig durchzuführen sind, können mit Hilfe der Adsorption genau und einfach bewerkstelligt werden. Kubli führt als Beispiel die Bestimmung von Fe''', Mg'', PO_4''' und SO_4'' in einer Probe an. Man filtriert durch eine mit Salzsäure vorbehandelte Tonerdesäule. Die Kationen befinden sich quantitativ als Chloride im Filtrat und können hier bestimmt werden. Die auf der Säule verbliebenen Anionen werden mit verdünnter Lauge weggelöst, sie gehen als Alkalisalze ins Filtrat und werden hier wie üblich bestimmt.

Das für diese Trennungen erforderliche salzsaure Aluminiumoxyd wird hergestellt, indem man 40 g Tonerde „Neuhausen" auf einer Glasfilternutsche mit 100 ml 0,5 n Salzsäure langsam durchspült, mit 100 ml destilliertem Wasser wäscht und 4 Stunden lang bei 120° trocknet. 4 g dieses sauren Aluminiumoxydes läßt man in ein 9 mm weites, mit Wasser gefülltes Rohr einrieseln und erhält so eine homogene Säule von 75 bis 80 mm Höhe. O. Sauter.

Künstliche Standard-Vergleichslösungen für Methylgelb und Methylorange stellen M. L. Nichols und Blanche L. Ingram[1] aus Kaliumdichromat- und Kobaltammoniumsulfatlösungen her. Die Färbung einer Mischung von 10 ml 0,002 m Kaliumdichromatlösung, 30 ml 0,2 m Kobaltammoniumsulfatlösung und 60 ml Wasser entspricht einer Lösung von Methylgelb bei einem p_H-Wert von 3,8, welche 0,2 ml 0,1%ige Indikatorlösung in 100 ml Pufferlösung enthält. Eine auf 100 ml verdünnte Mischung von 20 ml 0,002 m Kaliumdichromatlösung und 27 ml 0,2 m Kobaltammoniumsulfatlösung zeigt eine Färbung, die der von 0,3 ml 0,1%iger Methylorangelösung in 100 ml Pufferlösung bei p_H 4 entspricht. Diese Vergleichslösungen sind nur bei Tageslicht und bei Beobachtung mit dem Auge benutzbar.

A. Eichler.

[1] Analytic. Chemistry **20**, 1188 (1948).

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius · A. Kurtenacker · H. Freytag · A. Eichler.

Literatur. C. J. van Nieuwenburg u. P.-E. Wenger, *Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse. Dritter Bericht der „Internationalen Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien" der „Union internationale de Chimie"* XI, 204 Seiten, Verlag der Librairie Istra, 7 rue de Lille, Paris (7e) 1948.

Der im Jahre 1938 veröffentlichte *erste Bericht* der von der *„Union der internationale de Chimie"* eingesetzten *„Internationalen Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien"*, der an dieser Stelle[1] ausführlich besprochen worden ist, hat überall das größte Interesse gefunden und sich rasch eingebürgert. Ein zweiter bei Wepf & Co. 1945 erschienener, 288 Seiten umfassender Bericht empfahl eine Reihe sorgfältig erprobter Reagenzien. Verfasser dieses zweiten Berichtes waren C. J. van Nieuwenburg, J. Gillis und P.-E. Wenger. *Der jetzt vorliegende dritte Bericht ist als normale Folge des ersten Berichtes* anzusehen; er umfaßt alle Reaktionen und Reagenzien, die von 1937 bis 1947 bekanntgeworden sind. Er behandelt die qualitativen Reaktionen unter dem Mikroskop, auf der Tüpfelplatte, auf Tüpfelpapier, im Mikro- und Makroprüfglas sowie im Mikrotiegel. Die Reagenzien sind nach der Art der Reaktion geordnet (Fällungsreaktionen – Farbreaktionen – katalytische Reaktionen – diverse Reaktionen). Bei den einzelnen Reaktionen finden sich Angaben über die Art ihrer Ausführung und die auftretenden Erscheinungen, die Empfindlichkeit sowie über Störungsmöglichkeiten durch Fremdbestandteile.

Neu hinzugekommen sind Abschnitte über Europium, Ytterbium, Hydroxylammonium, Hydrazinium, Silicofluorid, Kohlenstoffoxychlorid, Chlorit, Schwefeldioxyd, Hydrosulfat, Dithionat, Wasser und Wasserstoffperoxyd.

Die Tabellen sind dreisprachig (französisch, englisch und deutsch) mit großer Sorgfalt und Genauigkeit von Cl. Duval bearbeitet worden. In allen Laboratorien, in denen qualitative chemische Analysen auszuführen sind, wird das Erscheinen des Buches lebhaft begrüßt werden. Hoffentlich ist auch den deutschen Laboratorien die Möglichkeit gegeben, das Buch käuflich zu erwerben. R. Fresenius.

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von R. Fresenius und G. Jander. Zweiter Teil. Qualitative Nachweisverfahren. *Band VI. Elemente der sechsten Gruppe.* Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran. XII, 267 Seiten mit 61 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin und Heidelberg 1948. Preis DM 39.—.

---

[1] Vgl. diese **Z. 114, 434 (1938).**

Vom qualitativen Teil des Handbuches sind bisher zwei Bände mit den Elementen der 1. Hauptgruppe und der 3. Gruppe erschienen[1]. In dem jetzt vorliegenden sechsten Band sind die Abschnitte Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur von O. Tomíček bearbeitet, die Abschnitte Chrom und Molybdän schrieb O. Schmitz-Dumont und die Abschnitte Wolfram und Uran M. v. Stackelberg. Die Nachweisverfahren aller Elemente auf spektroanalytischem Wege sind von J. van Calker mitbearbeitet.

Der Stoff wird in der bewährten Anordnung und mit der dem Handbuch eigentümlichen Vollständigkeit und Klarheit behandelt. In dem Abschnitt Sauerstoff ist außer Ozon auch Wasserstoffperoxyd berücksichtigt. Zum Unterschied von den anderen Elementen, die vorwiegend auf chemischem Wege nachgewiesen werden, nehmen bei Sauerstoff die physikalischen und physikalisch-chemischen Nachweis-Methoden denselben Raum ein wie die rein chemischen Verfahren. Bei Uran ist allerdings auf den Nachweis durch die radioaktive Strahlung nur kurz hingewiesen, da die genaue Beschreibung dieser Methode aus dem Rahmen des Handbuchs herausfallen würde. Der umfangreichste Abschnitt ist der des Schwefels, bei dem das freie Element, das elementare Ion, die verschiedenen sauerstoffhaltigen Ionen und der Schwefelkohlenstoff Berücksichtigung fanden. Außerdem sind die Nachweismethoden des Schwefels in organischen Substanzen ausführlich behandelt. Für die metallischen Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran sind nach allgemeinen Bemerkungen über Vorkommen, Wertigkeitsstufen u. dgl. die Lösungs- und Aufschlußmethoden der Mineralien und Legierungen angegeben. Bei den Nachweisverfahren sind die verschiedenen Wertigkeitsstufen, soweit erforderlich, getrennt behandelt. Auf praktische Fälle (z. B. Nachweis im Stahl) ist gebührend Rücksicht genommen.

A. Kurtenacker.

Die Bestimmung des Calciums durch Fällung mit Pikrolonsäure und polarographische Messung des Überschusses an Pikrolonsäure untersuchten G. Cohn und I. M. Kolthoff[2]. Sie zeigten, daß Ca im Konzentrationsbereich von 0,001 bis 0,01 Mol mit einer Genauigkeit von 1–2% erfaßbar ist. Auch in Gegenwart von $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $NH^{\cdot}_4$, $Mg^{\cdot\cdot}$, SO_4'' und PO_4''' in verhältnismäßig großen Mengen liefert die neue Methode gute Ergebnisse.

Die hierbei benötigte Pikrolonsäure wird aus 33%iger Essigsäure (nicht aus Äthanol) umkrystallisiert und dann nach R. Dworzak und W. Reich-Rohrwig[3] in Wasser zu einer gesättigten, etwa 0,01 molaren Lösung gelöst. Ihre Titration erfolgt mit 0,1 molarer carbonatfreier Natronlauge mit Phenolphthalein als Indikator. Der Endpunkt ist scharf und wird durch die gelbe Farbe der Pikrolonat-Ionen nicht gestört. Wird die Pikrolonsäure-Lösung in Gläsern aufbewahrt, die keine Calcium-Ionen abgeben, so ist sie 2 Monate lang beständig.

---

[1] Vgl. diese Z. **128**, 86 (1947).
[2] J. biol. Chem. **147**, 705 (1943).
[3] Diese Z. **86**, 98 (1931).

Zur Ausführung der Methode gehört zunächst die Ermittlung des ungefähren Calciumgehaltes, indem 1 ml der zu prüfenden Lösung mit 0,3 ml Puffer- und 2 ml der Pikrolonsäurelösung versetzt und die Zeit bis zum ersten Auftreten des Calciumpikrolonates bei 20° C gemessen wird. Diese Zeitspanne beträgt in 0,01 molarer Ca-Lösung 20 bis 25 sec., in 0,005 molarer Lösung etwa 1 Minute, in 0,002 molarer Lösung 2 und in 0,001 molaren Lösungen 2 bis 3 Minuten. Im übrigen hängt die Zeit bis zum Auftreten der Fällung von anwesenden anderen Substanzen ab, weshalb diese Vorprüfung gleichzeitig an Standardlösungen entsprechender Zusammensetzung vorzunehmen ist. Auch die Calciumfällung mit Oxalat zeigt solche Abhängigkeit. Der Puffer (p_H 3,6–3,8) besteht aus einem Gemisch von 1 mol LiCl-Lösung, 1 mol Essigsäure und 0,125 mol Lithiumacetat-Lösung, das durch die Prüflösungen auf das zehnfache verdünnt wird. Bei der eigentlichen Bestimmung werden 5–10 ml der Prüflösung zu so viel Pikrolonsäurelösung zugefügt, daß nach vollständiger Ausfällung des Calciums die Pikrolonsäurekonzentration wenigstens 0,001 molar ist. Die Pikrolonsäuremenge in Molen soll das 4fache der molaren Calciumkonzentration nicht übersteigen. Beträgt diese weniger als $5 \cdot 10^{-3}$ Mol, so wird das Gemisch über Nacht in einem Eisschrank aufbewahrt; ist sie größer, so läßt man die Lösung bei Raumtemperatur (nicht oberhalb 20° C) stehen. Die Restkonzentration der Pikrolonsäure ermittelt man ohne Filtration polarographisch bei 20° C bei einem Kathodenpotential von — 1,1 Volt gegen die gesättigte Kalomelelektrode oder gegen eine EMK von —1,2 Volt im Falle einer Hg-Anode. Verwendet man zum Umkrystallisieren der Pikrolonsäure nicht 33%ige Essigsäure, sondern 95%iges Äthanol, so tritt ein Störeffekt auf, indem die Calciumpikrolonat-Krystalle schlechter ausgebildet sind und in 0,0025 molaren Calciumlösungen, im Gegensatz zu 0,001 und 0,01 molaren Calciumlösungen, einen schleimigen Niederschlag ergeben. Die Calciumwerte sind dann stets um 7–8% zu gering, einem ungewöhnlich hohen Diffusionsstrom der Restpikrolonsäure entsprechend.

Alkali- und Magnesium-Ionen stören nur, wenn sie in großer Menge zugegen sind. Im allgemeinen kann die Alkali- und Magnesium-Konzentration 0,05–0,06 molar sein. Während eine 0,01 molare Calcium-Lösung, die an KCl 0,25 molar ist, zu zufriedenstellenden Ergebnissen führt (Kaliumpikrolonat fällt nicht aus, weil die Lösung durch den Pufferzusatz und die Pikrolonsäure-Lösung genügend verdünnt wird), ergibt 0,001 mol. Calcium-Lösung neben 0,25 mol. KCl unbrauchbare Werte infolge Ausfällung von Kaliumpikrolonat. Ähnliches gilt vom Verhalten des Na-pikrolonats; Kalium und Ammonium stören mehr als Magnesium. Phosphat-Ion stört nicht, wenn es in 0,25 molarer Konzentration zugegen ist. Bei Sulfat von gleicher Konzentration wurde eine leichte Störung, wohl wegen der gleichzeitigen $CaSO_4$-Ausfällung, festgestellt. 0,15 mol. Sulfat bewirkt hingegen keine Störung.

H. Freytag.

Die polarographische Bestimmung von Calcium, allein und in Gegenwart anderer Erdalkali-Ionen, behandeln I. Zlotowski und I. M. Kolthoff[1]. Calcium liefert in Wasser, mit Tetraäthylammoniumjodid als Trägerelektrolyt, eine Stufe mit ausgeprägtem Maximum und keinen Diffusionsstrom. In 50- und besonders in 80proz. Äthanol kann der Diffusionsstrom gemessen werden. Das Stufenmaximum des Calciums wird in wäßriger Lösung durch

[1] J. Phys. Chem. **49**, 386 (1945).

Lanthanchlorid, in Wasser-Äthanol-Gemischen besser durch Barium-Ion unterdrückt. Das Halbstufenpotential des Calciums erscheint in Wasser bei unterdrücktem Maximum konzentrationsunabhängig und entspricht —2,220 Volt gegen die gesättigte Kalomelelektrode. In 90proz. Äthanol beträgt es —2,115 Volt. Nach Beseitigung des Maximums ist der Diffusionsstrom in Wasser und in Wasser-Äthanol-Gemischen der Calcium-Konzentration proportional. Die Calcium-Stufe wird durch die Ilkovič-Gleichung beschrieben. Im Zusammenhang mit der Bestimmbarkeit von $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ und $Ba^{\cdot\cdot}$ in Gemischen ohne Trennung ist bemerkenswert, daß $Sr^{\cdot\cdot}$ sehr wenig das $Ca^{\cdot\cdot}$-Maximum beeinflußt. Sowohl in Wasser, als auch in Alkohol-Wasser-Gemischen können die drei Erdalkalien mit der üblichen Genauigkeit gleichzeitig ermittelt werden. Zunächst wird nach der von I. M. Kolthoff und I. Zlotowski[1] beschriebenen Methode der $Ba^{\cdot\cdot}$-Diffusionsstrom bestimmt und für den Reststrom des Trägerelektrolyten korrigiert. Die Ergebnisse stimmen auf 3% mit den aus den Diffusionsstromkonstanten für einfache $Ba^{\cdot\cdot}$-Lösungen in Wasser und 50proz. Alkohol beim gleichen Potential errechneten überein[2]. Der Diffusionsstrom des $Sr^{\cdot\cdot}$ wird durch Subtraktion von der Summe der Diffusionsströme des $Ba^{\cdot\cdot}$ und $Sr^{\cdot\cdot}$ erhalten, der Wert des Diffusionsstromes des $Ba^{\cdot\cdot}$ wird auf das Kathodenpotential des $Sr^{\cdot\cdot}$-Diffusionsstroms umgerechnet. Entsprechend ist der $Ca^{\cdot\cdot}$-Diffusionsstrom gleich der Differenz zwischen der gemessenen Summe der drei Diffusionsströme beim Potential des $Ca^{\cdot\cdot}$-Diffusionsstromes und der umgerechneten Summe der Diffusionsströme des $Ba^{\cdot\cdot}$ und $Sr^{\cdot\cdot}$, dem Polarogramm entnommen. Die Genauigkeit der Sr- und Ca-Bestimmungen ist befriedigend, der Unterschied zwischen den gemessenen und den mittels der Diffusionsstromkonstanten berechneten Werten beträgt 2–3%. Die Genauigkeit ist vom Verhältnis der Konzentrationen der verschiedenen Bestandteile abhängig. Die Entladung des $Mg^{\cdot\cdot}$ an der tropfenden Elektrode fördert die Entladung des Wasserstoff-Ions. Magnesium-Ionen in Konzentrationen über $4 \cdot 10^{-5}$ n stören, indem sie den Calcium-Diffusionsstrom praktisch zum Verschwinden bringen. Die relative Änderung der Beweglichkeit mit zunehmender Äthanolkonzentration ist für $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$ und $Li^{\cdot}$ die gleiche. Sie ist es auch für Erdalkali-Ionen, doch ist die Änderung für die Alkali-Ionen viel größer als für die Erdalkali-Ionen.

H. Freytag.

Zur Entfernung des Mangans bei der Bestimmung des Zinks, Calciums und Magnesiums in manganhaltigen Erzen und Produkten empfiehlt R. L. Evans[3] die Abscheidung mit Kaliumchlorat aus konzentriert salpetersaurer Lösung. Doppelte Fällung ist im Gegensatz zu den Fällungsmethoden aus ammoniakalischen Lösungen nicht notwendig. Man verdampft die Lösung nach Zugabe von Kaliumchlorat samt dem suspendierten Niederschlag vorsichtig zur Trockne. Dann befeuchtet man den Rückstand mit einigen

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 473 (1942).
[2] Zlotowski, I., u. I. M. Kolthoff: J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1431 (1944).
[3] Analytic. Chemistry **20**, 87 (1948).

ml HNO_3 und digeriert mit 50–100 ml kaltem Wasser. Man filtriert mit oder ohne Laugen und wäscht Rückstand und Becherglas mit der gleichen Wassermenge. Die Filtrate haben eine genügend schwache NO_3-Konzentration, um direkt Zn, Ca und Mg bestimmen zu können. Bei einer Ausgangsmenge von 1 g Mn enthalten die Filtrate nicht mehr Mn, als 1–2 Tropfen einer 0,1 n $KMnO_4$-Lösung entspricht. Der Manganniederschlag hält weniger als 1 mg Calcium oder Magnesium zurück. H. Freytag.

Über die Löslichkeit des Quecksilbersulfids stellten W. D. Treadwell u. F. Schaufelberger[1] neue Untersuchungen an, die zu folgenden Ergebnissen führten. Die Bildungswärme des Zinnobers beträgt —14000 cal, diejenige des Metacinnabarites —12800 cal, bestimmt aus den Reduktionsgleichgewichten mit Wasserstoff. Das thermodynamische Löslichkeitsprodukt des schwarzen Quecksilbersulfids wurde zu $0{,}3 \cdot 10^{-51}$ berechnet. In mit Schwefelwasserstoff gesättigter n Perchlorsäure besitzt schwarzes Quecksilbersulfat die Löslichkeit $3{,}3 \cdot 10^{-7}$ Mol/Liter bei 18° C. Die Verfasser nehmen als Erklärung für diese hohe Löslichkeit die Bildung der Säure $H_2(HgS_2)$ an. A. Eichler.

Zur Bestimmung des festen Carbidkohlenstoffes in Aluminium haben H. R. Bolliger u. W. D. Treadwell[2] eine neue Methode entwickelt, die sich auch zur *Mikrokohlenstoffbestimmung* in *Stahl*, zur Feststellung geringer Änderungen des *Kohlendioxydgehaltes der Luft* und zur Messung der *Atmung von Grasspitzen* u. a. m. verwenden läßt. Zur Bestimmung des Carbid-Kohlenstoffes im Aluminium löst man das Metall in etwa 4 n Natronlauge und verbrennt das entstehende, methanhaltige Gas im zirkulierenden Sauerstoffstrom. Das entstandene Kohlendioxyd wird in etwa 0,01 n Natronlauge absorbiert und konduktometrisch gemesen. Zur Bestimmung des festen Kohlenstoffs wird der beim Lösen des Aluminiums in einer Wasserstoffatmosphäre erhaltene Rückstand nach entsprechender Isolierung in der gleichen, nur wenig variierten Apparatur verbrannt. Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm$ 0,5 γ Kohlenstoff. Die eingehende Beschreibung der komplizierten Apparatur ist der Originalarbeit und den derselben beigefügten Abbildungen zu entnehmen. A. Eichler.

Thorium. Th. Moeller und N. D. Fritz haben die von Yu. A. Chernikhov und T. A. Uspenskaja[3] angegebene Methode zur titrimetrischen Bestimmung des *Thoriums als Jodat* einer Nachprüfung unterzogen und geben auf Grund der dabei gemachten Feststellungen eine Reihe von Verbesserungen an, welche die Art der Bestimmung zu einer hinreichend genauen, dabei aber sehr schnell ausführbaren macht[4]. Die Methode besteht

[1] Helv. Chim. Acta **29**, 1936 (1946).
[2] Helv. Chim. Acta **31**, 1247 (1948).
[3] Betriebslaboratorium (russ.) **9**, 276 (1940).
[4] Analytic. Chemistry **20**, 1055 (1948).

im wesentlichen darin, daß Thorium aus salpetersaurer Lösung durch einen Überschuß von Kaliumjodat als Jodat gefällt wird. Das Thoriumjodat $Th(JO_3)_4$ wird in Säure gelöst und nach Zusatz von Kaliumjodid über das freiwerdende Jod mit Natriumthiosulfat titriert. Die Fällung als Jodat bedeutet bei Einhaltung einiger Vorsichtsmaßnahmen zugleich eine Trennung von Yttrium und den dreiwertigen seltenen Erdmetallen. Das Molverhältnis JO_3 : Th im Niederschlag beträgt nach den Versuchen der Verfasser 4,02 bis 4,10 : 1, so daß dem Niederschlag die Formel $Th(JO_3)_4$ zugeschrieben werden muß und nicht $4\ Th(JO_3)_4 \cdot KJO_3 \cdot 18\ H_2O$, wie Chernikhov und Uspenskaja angeben. Wesentlich für einwandfreie Ergebnisse ist zunächst, daß in verhältnismäßig konzentrierter Salpetersäure mit einem sehr großen Überschuß von Kaliumjodat gefällt wird, worauf schon R. J. Meyer und M. Speter hingewiesen haben[1]. Für 100 ml Wasser mit 100 bis 200 mg Thorium soll dementsprechend zur Fällung eine Lösung von 15 g Kaliumjodat in 50 ml konz. Salpetersäure (D 1,42) und 30 ml Wasser verwendet werden. Ist die Menge an Yttrium und den dreiwertigen seltenen Erden sehr groß, so empfiehlt sich eine Umfällung des Thoriumjodats. Der oft sehr fein verteilte Niederschlag wird zweckmäßig vor dem Filtrieren längere Zeit mit Filterfasern erwärmt oder besser, da der Niederschlag nach langem Stehen sich in Säuren schwer löst, eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur unter öfterem starkem Rühren mit den Fasern in Berührung gelassen. Dabei vermindert sich die Löslichkeit des Niederschlages in Säuren. Zum Waschen eignet sich am besten Eiswasser. Bei Anwendung von 75 bis 100 ml Eiswasser auf je 100 bis 200 mg Thorium ist der Niederschlag frei von Kaliumjodat und man findet noch an 99% des eingewogenen Thoriums wieder. Bei längerem Auswaschen wird das Resultat infolge der Löslichkeit und Hydrolyse des Thoriumjodates in zunehmendem Maße niedriger. Zum Lösen des Niederschlages empfehlen die Verfasser 4 n Schwefelsäure, und zwar wird der Niederschlag zusammen mit den Filterfasern direkt in die Säure gegeben.

Arbeitsvorschrift für die Bestimmung des Thoriums in Monazitsand: 10 bis 20 g der fein gesiebten Probe werden in höchstkonzentrierter, durch Abrauchen von Wasser befreiter Schwefelsäure gelöst. Wenn die Lösung abgekühlt ist, wird Eis in Stücken zugegeben und die nunmehr verdünnte Lösung nach dem Schmelzen des Eises durch einen Büchner-Trichter, mit Filterfasern auf dem Filter, gegeben. Das Filtrat wird auf 500 ml verdünnt, eine einer Einwaage von 1 bis 2,5 g entsprechende Menge Lösung wird entnommen und auf 100 ml gebracht. Man fügt 50 ml konz. Salpetersäure (D 1,42) zu und bei Gegenwart von Cerium einige Tropfen 30%igen Wasserstoffsuperoxyds. Wenn der Überschuß an diesem durch Kochen zerstört ist, läßt man wieder abkühlen und fällt das Thorium durch Zugabe einer Lösung von 15 g Kaliumjodat in 50 ml konz. Salpetersäure und 30 ml Wasser. Die Weiterverarbeitung des erhaltenen Thoriumjodatniederschlags erfolgt nach den oben wiedergegebenen Richtlinien.

Wenn der Thoriumjodatniederschlag umgefällt werden soll (was bei der Analyse des Monazitsandes notwendig ist), wird er nicht mit Eiswasser, sondern mit 20 ml einer Lösung, die in 250 ml 2 g Kaliumjodat und 25 ml konz. Salpetersäure enthält, ausgewaschen. Man spritzt den ausgewaschenen Niederschlag mit den Filterfasern

[1] Chem. Ztg. **34**, 306 (1910).

in das Fällungsgefäß zurück, erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden, versetzt mit 30 ml konz. Salpetersäure und bringt den Niederschlag durch Umrühren in Lösung. Die wieder erkaltete Lösung wird mit einer Lösung von 4 g Kaliumjodat in 7 ml konz. Salpetersäure und 20 ml Wasser versetzt. Nach halbstündigem Stehenlassen wird der Niederschlag durch das erste Filter gegeben und mit 100 ml Eiswasser ausgewaschen.

Eine *radiometrische Methode* zur Bestimmung des *Thoriums* in Gegenwart von Yttrium und den dreiwertigen seltenen Erden haben Th. Moeller und G. K. Schweitzer[1] ausgearbeitet. Da die direkte Messung der Strahlung des Thoriums oder seiner Zerfallsprodukte sich nach Feststellungen derselben Autoren als unzulänglich erwiesen hat[2], verwenden sie die Fällung mit Pyrophosphorsäure, welche das radioaktive Isotop P^{32} enthält. Pyrophosphorsäure in 0,3 n Salzsäure eignet sich nach R. J. Carney und E. D. Campbell[3] sehr gut zur Fällung und Trennung des Thoriums von den genannten Elementen. Das von Moeller und Schweitzer benutzte radioaktive Ausgangsmaterial war Orthophosphorsäure, die als wäßrige Lösung vom Oak Ridge National Laboratory bezogen wurde. Je 2 ml dieser Lösung wurden in einem Platintiegel zu 0,5 g in 15 ml Wasser gelöstem Dinatriumhydrogenorthophosphat gegeben. Die Lösung wurde dann eingedampft, getrocknet und 2 Std. bei 600° geglüht. Der Rückstand wurde in 10 ml Wasser gelöst und ein Viertel dieser Lösung zu 1 l etwa 0,1 n Natriumpyrophosphatlösung gegeben. Die Gehaltsbestimmung der so erhaltenen Lösung erfolgte nach der Zinkpyrophosphatmethode von R. N. Bell[4]. Die ungebrauchte radioaktive Pyrophosphatlösung diente zur Nachprüfung der Standardlösung. Für die Messungen diente ein Geiger-Müller-Zähler nebst Zubehör. Die zu prüfende Lösung befand sich in einem Mantelrohr von ringförmigem Querschnitt aus Pyrexglas, dessen äußere Wand 25 mg und innere Wand 18 mg je cm^2 wog. Dieses Mantelrohr faßte 27,1 ml. Die Messungen an reinen Thoriumsalzlösungen verliefen so, daß zunächst eine bestimmte Menge, etwa 1 ml, der radioaktiven Standard-Pyrophosphatlösung in einem Meßkolben auf 50 ml verdünnt wurde. Mit dieser Lösung wurde das Mantelrohr des Meßapparates gefüllt und durch eine sich über 8 Minuten erstreckende Messung die Aktivität des Reagenses bestimmt. Dann wurde eine gewisse Menge, z. B. 1 ml, Standard-Thoriumnitratlösung mit 25 mg Thorium 0,3 n salzsauer gemacht und mit 40 ml 0,3 n Salzsäure in einen 50 ml-Meßkolben gegeben. Zu dieser Mischung wurde ein gemessener Überschuß, z. B. etwa 2 ml, der radioaktiven Standardpyrophosphatlösung gegeben und das Ganze mit 0,3 n Salzsäure auf 50 ml aufgefüllt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, ein Teil des Filtrates in das Mantelrohr des Meßapparates eingefüllt und während 8 Minuten gemessen. Zur Bestimmung des Thoriums neben der Gesamtgruppe der seltenen Erden ist eine vorhergehende Abtrennung desselben erforderlich, wozu die Verfasser die Löslichkeit des Thorium-Ions in überschüssiger Natriumcarbonatlösung heranzogen. Das thoriumhaltige Filtrat ist dann mit Salz-

[1] Analytic. Chemistry **20**, 1201 (1948).
[2] Chemical Reviews **42**, 63 (1948).
[3] J. Amer. Chem. Soc. **36**, 1134 (1914).
[4] Analytic. Chemistry **19**, 97 (1947).

säure auf 0,3 n Säurekonzentration zu bringen. Ist nur Cerium als Beimengung zu berücksichtigen, so genügt es, das vierwertige Metall, dessen Pyrophosphat in Säuren etwas weniger löslich ist, zum dreiwertigen zu reduzieren. Für die Bestimmung des Thoriums in Monazitsand geben die Verfasser eine besondere Arbeitsvorschrift an, bei der u. a. die Oxalsäurefällung herangezogen wird.

Eine schnelle und genaue Methode zur Bestimmung von *Thorium* in verschiedenen Mischungen und Legierungen, welche auf der Fällung als *Thoriummolybdat und nachfolgender Titration der Molybdänsäure* beruht, geben Ch. V. Banks und H. Diehl an[1].

Man verdampft die etwa 0,15 bis 0,2 g Thorium enthaltenden Lösungen zunächst zur Beseitigung etwa vorhandenen Säureüberschusses bis fast zur Trockene und verdünnt den Rückstand mit Wasser auf 150 ml. Durch Zusatz von 11 ml Eisessig wird eine Essigsäurekonzentration von 7% hergestellt und die so vorbereitete Lösung noch mit 15 ml dickem Filterschleim und 1 ml 0,30%iger alkoholischer Diphenylcarbazidlösung versetzt. Darauf wird unter starkem Rühren aus einer Bürette eine 7,6 g des Salzes im Liter enthaltende Ammoniumparamolybdatlösung zugesetzt, bis die Lösung tief rot wird. Nach dem Absitzen des Niederschlages prüft man die überstehende Lösung auf Vollständigkeit der Fällung, erhitzt die Flüssigkeit darauf zum Sieden, filtriert noch heiß durch ein Papierfilter und wäscht Filter und Niederschlag 5 bis 6mal mit heißer 1%iger Essigsäure aus. Das Filter mit dem Niederschlag wird in das Fällungsgefäß, ein 250 ml-Becherglas, zurückgegeben und durch Zusatz von 25 ml konz. Salzsäure unter Rühren zerfasert. Es folgt ein Zusatz von 75 ml Wasser, worauf kurze Zeit zum Sieden erhitzt und noch heiß durch ein 11 cm-Filter filtriert wird. Das Filter wird 5 bis 6mal mit 1 : 100 verdünnter, heißer Salzsäure ausgewaschen, auf Zimmertemperatur abgekühlt und dann durch einen mit amalgamiertem Zink gefüllten Jones-Reduktor gegeben. Die reduzierte Lösung wird in einen Überschuß von Eisenalaunlösung gegeben, die 2 bis 3 ml konzentrierte Phosphorsäure enthält, und mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung gegen Ferroin als Indikator (2 Tropfen 0,025 m o-Phenanthrolin-Eisen(II)-sulfatlösung) titriert. Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn die rote Farbe der Lösung verschwindet oder nach Hellblau umschlägt.

Die angegebene Methode gestattet auch eine Trennung des Thoriums vom Calcium, wenn nicht mehr als 0,4 g dieses Elementes zugegen sind; die Essigsäurekonzentration von 7% muß streng eingehalten werden. Zur Trennung von Uran müssen vor der Fällung mit Ammoniumparamolybdat 5 g Ammoniumacetat zugegeben werden, welche das Ausfallen von Uranylmolybdat aus essigsaurer Lösung selbst nach Aufkochen für einige Stunden verhindern. Andererseits bedingt der Zusatz des Ammoniumacetats einen größeren Überschuß von 4 bis 6 ml an Fällungsmittel. Außerdem ist in Gegenwart von Uranylsalzen Diphenylcarbazid zum Erkennen der Vollständigkeit der Fällung wenig geeignet. Man muß in diesem Falle die erforderliche Menge Fällungsmittel durch einen Vorversuch feststellen oder die überstehende Flüssigkeit prüfen. Für die Trennung des Thoriums von den seltenen Erden wie Lanthan, Cer, Samarium, Neodym und Yttrium ist die Methode nicht brauchbar.

[1] Analytic. Chemistry **19**, 222 (1947).

An Stelle der oben wiedergegebenen Molybdäntitration im Thoriummolybdatniederschlag, die recht zeitraubend ist, kann man die thoriumhaltige Lösung auch *unmittelbar mit Ammoniumparamolybdat* unter Zuhilfenahme der elektrometrischen Endpunktanzeige titrieren. Die günstigsten Ergebnisse werden in 7%iger essigsaurer Lösung bei 50 bis 55° gegen eine 0,1 n Kalomelbezugselektrode erhalten, als Indikatorelektrode dient Molybdändraht. Da der Thoriumtiter der Ammoniumparamolybdatlösung bei der elektrometrischen Titration gegenüber der oxydimetrischen Bestimmung um 0,6% höher liegt, muß auch die Einstellung der Molybdatlösung elektrometrisch erfolgen.

Den Gehalt *reiner Thoriumsalzlösungen* bestimmt Barbara Tanteri[1] *acidimetrisch* in der Weise, daß die zu untersuchende Lösung mit einem bekannten Überschuß von 0,1 n Natronlauge versetzt und die Flüssigkeit vom Thorium(IV)-hydroxyd- bzw. Thorium(IV)-oxydhydrat-Niederschlag abfiltriert wird. Im Filtrat wird der Alkaliüberschuß mit 0,1 n Salzsäure zurücktitriert.

R. E. Ewing und Ch. V. Banks[2] befaßten sich mit der Bestimmung von *Chrom und Thorium* nebeneinander. Sie stellten dabei u. a. fest, daß die Oxydation des Chroms zu Chromat in alkalischer Lösung mit Natriumperoxyd oder Wasserstoffperoxyd nicht angängig ist, weil das Chromat-Ion beim Ansäuern teilweise wieder reduziert wird. Die Verfasser führen das auf die Bildung eines Thoriumperoxyds zurück, das beim Kochen nicht zerstört wird und beim Ansäuern Wasserstoffperoxyd abgibt. Bei der Oxydation in saurer Lösung mittels Ammoniumpersulfat entsteht ein die Titration störender Niederschlag von Thoriumsulfat. Die besten Resultate wurden erzielt durch Oxydation mittels Perchlorsäure in salzsaurer Lösung, wobei aber flüchtiges Chromylchlorid entsteht. Um dadurch mögliche Verluste zu vermeiden, nahmen die Verfasser die Oxydation in einem Apparat vor, der es gestattet, das entweichende Chromylchlorid aufzufangen und mitzubestimmen (s. Abb. 1). Diese Arbeitsweise entspricht einer von S. Schuldiner und F. B. Clardy[3] angegebenen Methode, die kurz nach Fertigstellung der Arbeit von Ewing und Bank veröffentlicht wurde.

Die mehr oder weniger vollständige Abdestillation des Chroms bietet auch den Vorteil, daß das Thorium bei der folgenden Fällung mit Oxalsäure kein Chrom mehr enthält. Die Bestimmung der beiden Metalle erfolgt in getrennten Einwaagen.

Zur Bestimmung des Thoriums wird eine etwa 200 bis 300 mg Thorium enthaltende Menge der Legierung in einem Becherglas mit 10 bis 15 ml konz. Salpetersäure und 5 bis 10 Tropfen stark verdünnter Kieselfluorwasserstoffsäure (1 ml 48%ige Säure auf 50 ml Wasser) erwärmt und nach beendeter Lösung in den Rundkolben des in

---

[1] Ann. chim. applicata **33**, 204 (1943); durch Chem. Abstr. **40**, 7058 (1946).

[2] Analytic. Chemistry **20**, 233 (1948).

[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 728 (1946). Anmerkung: Das ganz ähnliche Verfahren von W. Dietz zur Bestimmung des Chroms in Stählen, Legierungen und Chromeisenstein [Z. angew. Chem. **50**, 910 (1937); vgl. diese Z. **124**, 228 (1942)] scheint den Verfassern nicht bekannt gewesen zu sein. D. Ref.

Abb. 1 wiedergegebenen Apparates gegeben. Nach Zugabe von 30 bis 35 ml 60%iger Überchlorsäure (D 1,54) wird durch das seitliche Einleitungsrohr mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 2 Blasen pro Sekunde Stickstoff eingeleitet. Unter das absteigende Kühlerrohr kommt ein mit 150 ml Wasser gefüllter 300 ml-ERLENMEYER-Kolben, so daß das Ende des Kühlers eben unter die Wasseroberfläche reicht. Nachdem man die Oxydation durch Erhitzen eingeleitet hat, ersetzt man den Stickstoffstrom durch einen Strom von Chlorwasserstoff und erhitzt weiter, bis fast alles Chrom überdestilliert ist. Der Inhalt des Rundkolbens wird jetzt in ein Becherglas gegeben und bis auf etwa 5 ml eingedampft. Nach dem Verdünnen auf etwa 300 ml versetzt man siedendheiß mit 5 ml Filterschleim und 5 g Oxalsäure, läßt 15 Min. in der Wärme stehen, filtriert nach dem Abkühlen, wäscht aus, verascht und glüht.

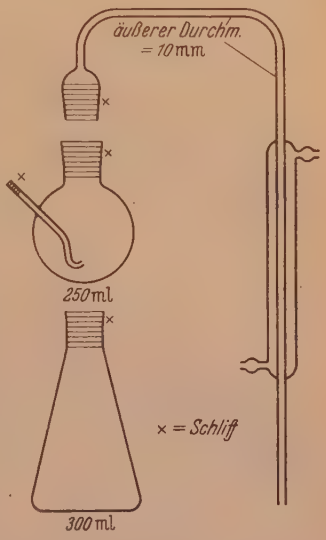


Abb. 1.

Zur Bestimmung des Chroms wird eine 70 bis 75 mg Chrom enthaltende Probe der Legierung wie angegeben gelöst und dann in den ERLENMEYER-Kolben des Destillierapparates gegeben. Nach Zusatz von 20 bis 25 ml Perchlorsäure erhitzt man, bis alles Chrom zur sechswertigen Stufe oxydiert ist, und kühlt dann ab. Als Vorlage dient wieder ein mit 150 ml Wasser gefüllter ERLENMEYER-Kolben. Nach Vereinigung der in der Vorlage befindlichen Flüssigkeit mit der Hauptmenge des Chroms erhitzt man zur Verjagung des Chlors 20 Min. zum Sieden. Die wieder erkaltete Lösung wird cerimetrisch bestimmt, indem man einen Überschuß an Eisen(II)-sulfatlösung zusetzt und mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung nach Zugabe von 1 bis 2 Tropfen Ferroinlösung zurücktitriert. A. EICHLER.

Über die Bestimmung von Hydrazin stellten R. A. PENNEMAN und L. F. AUDRIETH[1] vergleichende Untersuchungen an. Darnach ist die von I. M. KOLTHOFF[2] angegebene Titration mit Permanganat in alkalischer Lösung für die Untersuchung der Lösung von *freiem Hydrazin* ungeeignet, weil die Resultate stets zu niedrig ausfallen.

Die Titration des freien Hydrazins mit Säure liefert dagegen genaue Analysenwerte, wenn man entsprechend dem schwach basischen Charakter des Hydrazins zu einem im sauren Gebiet liegenden Titrierexponenten titriert. (Die erste Dissoziationskonstante des Hydrazins beträgt nach G. SCHWARZENBACH[3] bei 25° $8{,}5 \cdot 10^{-7}$, die Hydrolysenkonstante $K_{N_2H_5^+} = K_w/K_b$ wurde von EARL C. GILBERT[4] zu $1{,}02 \cdot 10^{-8}$ bestimmt). Wird eine bezüglich der Hydrazinkonzentration 0,1 m Lösung titriert, so soll die verwendete Säure mindestens 0,4 n sein. Als Indikatoren dienen Methylorange oder

[1] Analytic. Chemistry **20**, 1058 (1948).
[2] KOLTHOFF, I. M.: J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2009 (1924); vgl. diese Z. **66**, 469 (1925).
[3] Helv. Chim. Acta **19**, 178 (1936).
[4] J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2650 (1924).

Methylrot. Zur Feststellung des Endpunktes verwendet man mit den Indikatoren versetzte Pufferlösungen von p_H 4,0 oder p_H 4,5. In Gegenwart von Ammoniak oder anderen Basen ist das acidimetrische Verfahren naturgemäß nicht angängig.

Von den oxydimetrischen Verfahren liefern die direkten Titrationsmethoden mit Jodat oder Jod[1] unter den nachstehend angegebenen Bedingungen ausgezeichnete Resultate.

Durch Jodat in stark salzsaurer Lösung wird Hydrazin zu Stickstoff oxydiert entsprechend der Gleichung: $N_2H_4 + KJO_3 + 2\,HCl = KCl + JCl + N_2 + 3\,H_2O$. Jodat selbst wird zunächst zu freiem Jod reduziert, das erst bei weiterem Jodatzusatz in Jodmonochlorid übergeführt wird. Das Verschwinden des freien Jods (an der Entfärbung von zugesetztem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff kenntlich) dient als Endpunktsanzeige. Die Umsetzung mit Jodat erfolgt nur bei Einhaltung einer bestimmten Säurekonzentration, nämlich 3–5 normal, glatt. In zu stark salzsaurer Lösung bleibt die Reduktion des Jodats bei JCl_2' stehen, umgekehrt wird das elementare Jod in zu schwach saurer Lösung nicht zum Monochlorid oxydiert.

Arbeitsvorschrift: Zu der Hydrazinlösung, die sich in einem mit Schliffstopfen versehenen Kolben befindet, gibt man konz. Salzsäure (12 n), und zwar 20% mehr als das Volumen der Probenlösung beträgt, und 5 ml Tetrachlorkohlenstoff. Es wird dann mit 0,4 n (0,1 m) Kaliumjodatlösung titriert, bis die Farbe der wäßrigen Phase von braun in hellgelb übergeht. Von da an wird die Kaliumjodatlösung tropfenweise unter starkem Schütteln zugegeben, bis die Tetrachlorkohlenstoffschicht völlig entfärbt ist. Die Konzentration an Säure soll am Ende der Titration noch 3–5 n sein. Statt sich eines Lösungsmittels als Indikator für den Endpunkt der Titration zu bedienen, kann man nach G. F. Smith und C. S. Wilcox[2] auch durch Jodat oxydierbare Farbstoffe zusetzen, die aber nicht durch Jod, Jodmonochlorid oder Salzsäure unter den Titrationsbedingungen zerstört werden dürfen. Als geeignet hierzu erwiesen sich Amaranth und Brillant-Ponceaux 5 R mit den Nummern 184 und 185 des Britischen Farbenindex. Man setzt gegen das Ende der Titration, wenn sich die Jodfärbung zu lichten beginnt, 3–5 Tropfen einer 0,2%igen wäßrigen Lösung eines dieser Farbstoffe zu; die Temperatur soll mindestens 30° betragen. Der Farbenumschlag der Indikatoren erfolgt von Orange bzw. Rot in farblos.

Bei der Titration des Hydrazins mit Jod, das als 0,1 n Lösung verwendet wurde, ist zu berücksichtigen, daß bei einem p_H-Wert von über 7,5 zu niedrige Werte gefunden werden, bei einem solchen von unter 7 die Reaktion aber sehr langsam verläuft. Die Verf. überwachten deshalb die Acidität mittels elektrometrischer Kontrolle. Auch empfiehlt es sich, während des Titrierens gereinigten Stickstoff in das Reaktionsgefäß zu leiten, da Hydrazin im genannten p_H-Bereich durch den Luftsauerstoff leicht oxydiert wird. Die Analysenlösung, welche sich in einem 600 ml-Becherglas befindet und deren Menge etwa 150 ml betragen soll, wird unter elektrometrischer Kontrolle und unter Rühren durch Zugabe von festem Natriumbicarbonat auf einen p_H-Wert von 7,0 bis 7,2 gebracht und mit 0,1 n Jodlösung titriert.

[1] Bray, W. C., u. E. J. Cuy: J. Amer. Chem. Soc. **46**, 858 (1924); vgl. diese Z. **65**, 471 (1924/25).

[2] Ing. end. Chem. Anal. Edit. **14**, 52 (1942).

Nötigenfalls ist während des Titrierens erneut Bicarbonat zuzufügen. Wenn die gelbe Jodfärbung den Bruchteil einer Sekunde zu bleiben beginnt, wird nur noch alle 5 Sekunden ein Tropfen Jodlösung zugegeben. Im Endpunkt ist die Färbung mehrere Minuten beständig. Gegen gutes Licht und auf einer weißen Unterlage ist der Endpunkt der Titration gut zu erkennen.

Zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung sehr geringer *Hydrazin*-Mengen eignet sich nach M. Pesez und A. Petit[1] p-Dimethylaminobenzaldehyd, der mit Hydrazin ein in Mineralsäuren mit intensiv orangeroter Farbe lösliches Azin bildet. Die Reaktion ist auch auf substituierte Hydrazine und Hydrazide anwendbar. Zur Bereitung des Reagenses werden 0,4 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in einer Mischung von 20 ml absoluten Alkohols und 2 ml reiner konz. Salzsäure gelöst. Nachweisbar ist noch 0,1 γ/ml Hydrazin. A. Eichler.

Die Bestimmung von Hydroxylamin ist nach R. Jacquemain und P. Galliot[2] auf gasvolumetrischem Wege dadurch möglich, daß ein Mol Hydroxylaminoxalat oder Hydroxylaminchlorid in neutraler Lösung bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ein Molvolumen = 22,4 l Stickstoff und Stickstoffsuboxyd N_2O liefert. Daneben entsteht im Falle des Oxalates auch etwas Kohlendioxyd. Die Untersuchungen wurden mit einer Lösung vorgenommen, die durch Auflösen von 42 g Oxalsäure in 80 ml Wasser von 90° und Zusatz von 46,5 g Hydroxylaminchlorid sowie 47 g Kaliumcarbonat erhalten wurde. Nach dem Zufügen von 30%iger Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen Rosafärbung der Lösung wird zur Absorption etwa gebildeten Kohlendioxyds 1 ml 80%ige Kalilauge zugesetzt. Hydroxylaminchlorid ist in reinem Pyridin löslich und die Messungen können bei Feststellung der durch den Dampfdruck des Pyridins erforderlichen Korrekturen auch über Pyridinlösungen ausgeführt werden.

A. Eichler.

Die Bestimmung von Pyrophosphat durch Fällung mit Cadmium und dessen polarographische Ermittlung im Niederschlag in Anwesenheit wechselnder Orthophosphat-Mengen behandeln G. Cohn und I. M. Kolthoff[3]. Zur Ausführung müssen die betreffenden Pyrophosphat-Lösungen 0,002–0,01 molar sein, bei 4- bis 16facher molarer Orthophosphat- und 8- bis 32facher Ca-Konzentration. Benötigt werden: **I.** 0,1 mol. $CdCl_2 \cdot 2{,}5\ H_2O$ (bei 110° C getrocknet) -Lösung zur polarographischen Vergleichsmessung. **II.** 0,1 (**a**), 0,2 (**b**), 0,4 (**c**) und 3,0 (**d**) mol. Lösungen von Cadmiumacetat-Dihydrat in Wasser, von denen nur die erste genau eingestellt sein muß. Verwendung

[1] Bull. Soc. chim. de France, Mém. [5] **14**, 122 (1947); durch Chem. Zbl. (Akad. Verl.) **119** I, 1438 (1948).

[2] Bull. Soc. chim. de France Mém. [5] **12**, 996 (1945); durch Chem. Abstr. **40**, 7080 (1946).

[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 886 (1942).

als Fällungsmittel. **III.** Acetatpuffer: (**a**) p_H 6,1:4,7 mol. Na-acetat und 0,14 mol. Essigsäure; (**b**) p_H 4,7:1 mol. Na-acetat und 1,0 mol. Essigsäure; (**c**) p_H 3,6:1,0 mol. Ammoniumacetat und 8 mol. Essigsäure.

Zur *gravimetrischen Bestimmung* wird das Pyrophosphat bei Raumtemperatur in **IIIc**-Gegenwart mit **IId** ausgefällt (50 ml 0,01 mol. $Na_4P_2O_7$ versetzt mit 10 ml **IIIc** und mit 4 ml **IId**; Fehler etwa ± 1%), die Ausfällung über Nacht stehen gelassen und durch ein Jena-Glasfilter 4 G filtriert. Dabei ist zu starkes Saugen zu vermeiden, da Niederschlag verloren gehen kann. Nach dem Waschen mit Wasser wird bei 250° C getrocknet und ausgewogen.

Polarographische Bestimmung. Der Versuch, den Überschuß einer definierten Cd-acetat-Lösung polarographisch zu ermitteln und den Pyrophosphat-Gehalt aus der Differenz zu bestimmen, schlug fehl. Möglich ist nur die Polarographie des Niederschlages selbst.

Zwecks Verbesserung des Absetzens des Niederschlags fügt man einige Tropfen einer Gelatinelösung (1,0 mg/ml) nach der Fällung zu und versetzt auch das Waschwasser mit dieser Lösung. Es wird zentrifugiert und der Niederschlag viermal mit je 50 ml Wasser unter Schütteln und Zentrifugieren gewaschen. Sodann löst man ihn in Salzsäure (1 : 4) und überträgt die Lösung in einen 100 ml-Meßkolben. Ausreichende Zugabe von KCl zur Behebung des Wanderstromes ist nötig. Der Diffusionsstrom wurde bei 25° C mit 0,8, 0,9 und 1,0 Volt gemessen (Hg-Anode in 0,5 mol KCl-Lösung). Zur Korrektur des Reststromes sind 0,15 Mikroamp. von den gemessenen Stromwerten abzuziehen. Die Cd-Konzentration der Lösung erhält man aus dem Anstieg des Diffusionsstromes unter sukzessivem Beifügen von drei bekannten Mengen Lösung **I**. Lineare Extrapolation, bei der der Diffusionsstrom der Prüflösung als Nullpunkt genommen wird, liefert die gesuchte Cd-Menge. Der Fehler betrug 2 bis 3%. Zwecks erneuter Ausfällung löst man den Niederschlag bei Raumtemperatur in 2–3 ml HCl (1 : 4) und versetzt die Lösung sofort tropfenweise mit 6 n Natronlauge bis zum Umschlag des Tropaeolins 00 von Rot nach Orangegelb. Hierauf werden 5–10 ml **IIIc** zugefügt. Zur quantitativen Ausfällung des Niederschlages fügt man die gleiche Cadmiumacetatmenge zu, die bei der ersten Ausfällung angewendet wurde. Der Niederschlag wird wie beschrieben weiter behandelt.

Bestimmung von Pyrophosphat neben Orthophosphat und Calcium-Ion.

25 ml der neutralen oder schwach alkalischen Pyrophosphatlösung (0,002–0,01 molar, entsprechend 7–35 mg P_2O_5) werden gegebenenfalls mit soviel 0,2 mol Orthophosphatlösung versetzt, daß die Endkonzentration an Orthophosphat etwa 0,03 mol ist. 5 ml **IIIc** und 2 ml 1,0 mol $CaCl_2$-Lösung oder weniger, wenn Ca vorhanden ist, dann 15–20 ml **IIc** sind zuzusetzen. Das Gemisch wird 5–6 Stunden leicht geschüttelt. Sobald der voluminös-schleimige Niederschlag krystallinisch geworden ist, wird er abfiltriert oder -zentrifugiert und gewaschen. Nach Lösung des Niederschlages in einigen ml Salzsäure (1 : 4) gibt man 25 ml 2,0 mol KCl-Lösung zu und füllt auf 100 ml auf. Bei Bestimmung geringer Pyrophosphatmengen ist die Lösungsmenge entsprechend zu mindern. Sofern größere Orthophosphatmengen vorliegen, wird der Niederschlag nach 5stündigem Schütteln und nach der Abtrennung von der Flüssigkeit in einigen ml Salzsäure (1 : 4) gelöst; diese Lösung wird sofort gegen Tropäolin 00 mit 6 mol Natronlauge neutralisiert und wie beschrieben weiter behandelt. Der Orthophosphatgehalt wird erhalten, indem man einen Teil der Lösung mit Säure zum Sieden erhitzt, den Gesamtphosphatgehalt ermittelt und von diesem den Pyrophosphatgehalt abzieht.

H. Freytag.

Die Dissoziationskonstanten des Schwefelwasserstoffes hat H. KUBLI[1] neu bestimmt; danach ist

$$\left.\begin{array}{l} K_1 = 0{,}873 \cdot 10^{-7}\ ;\ pK_1 = 7{,}05_9 \\ K_2 = 0{,}363 \cdot 10^{-12};\ pK_2 = 12{,}44 \end{array}\right\} \text{ bei } 20^\circ \text{ C.}$$

Zu diesen Untersuchungen wurden die Aciditäten von Natriumsulfid- und Natriumhydrogensulfid-Lösungen im Konzentrationsbereich von 0,04 bis 0,08 m mit der Glaselektrode gemessen und diese Lösungen bei 20° potentiometrisch mit 0,5233 n Salzsäure titriert. A. EICHLER.

Die Bestimmung von SO_2 in Gasen und Flüssigkeiten, insonderheit neben H_2SO_4 und Stickoxyden in den Abgasen und in den Gasen zwischen den einzelnen Türmen eines Schwefelsäure-Turmsystems beschrieb P.-M. MÜLLER.[2] Prinzip der Methode ist die Reduktion von SO_2 bzw. Na_2SO_3 und $NaHSO_3$ durch salzsaure $SnCl_2$-Lösungen zu H_2S, der in Cadmiumacetat-Lösung als Cadmiumsulfid aufgefangen und nach Umsetzung mit Jod- oder Miaminlösung[3] titrimetrisch ermittelt wird. N_2O_3, N_2O_4, Nitrit und Nitrat stören nicht, da sie durch $SnCl_2$ so weit reduziert werden, daß sie nicht mehr mit H_2S zu reagieren vermögen.

SO_2-*Bestimmung in Luft*: Man leitet je nach SO_2-Gehalt 40–80 Liter oder mehr des zu untersuchenden Gases mit einer Geschwindigkeit von 6–18 Liter/Stunde durch zwei Gaswaschflaschen, die je 80 oder mehr ml salzsaurer $SnCl_2$-Lösung (200 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ + 500 ml konz. Salzsäure im Liter) enthalten. Nachgeschaltet sind zwei weitere Waschflaschen mit jeweils 50 ml Cd-Zn-acetat-Lösung, wobei die erste Flasche noch 10 ml konz. Ammoniak enthält. Nach Versuchsende wird mit SO_2-freier Luft nachgespült. Das abfiltrierte Cadmiumsulfid wird samt Filter in einer Schüttelflasche, die 25 ml 0,1 n KJ-Lösung, 10 ml Miamin-Lösung und 50 ml HCl (1 : 1 verdünnt) aufweist, stark geschüttelt und hierauf mit viel Wasser in eine Porzellanschale gebracht, in der man den Miamin-Überschuß mit Thiosulfat zurücktitriert. Der Faktor der Miaminlösung ist unter völlig gleichen Bedingungen zu ermitteln. Berechnung: g SO_2 = 4 × verbr. ml 0,1 n Miaminlösung/Liter angew. Gas.

Zur Bestimmung *von* SO_2 *in Sulfit- und Bisulfitlösungen* werden passenden Mengen der Lösungen mittels Pipette in die erste $SnCl_2$-haltige Waschflasche eingeführt, während ein gereinigter Luftstrom das gebildete H_2S in die Cd-Zn-acetat-Flaschen überführt. Zinnsulfid- oder Schwefel-Abscheidungen wurden bei genügend hoher Salzsäure-Konzentration nicht beobachtet. Das Reagens enthält 92,5 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ und 640 ml konz. HCl im Liter. Die Reduktion ist auch in Gegenwart von Nitrat quantitativ.

Die SO_2-*Bestimmung in nitrosehaltigen Gasen* ergibt gute Resultate, wenn nur 5 g Stickoxyde, als HNO_3, 36° Bé, berechnet, je m^3 vorhanden sind. Die Fehler betragen 1,5 bis 2,5%. Sie liegen innerhalb der Grenzen, die durch die Ungenauigkeit der Gasuhren gegeben sind. Bei Anwesenheit von 30 g Stickoxyden konnte quantitative SO_2-Bestimmung nur mit einer Reduk-

---

[1] Helv. Chim. Acta **29**, 1962 (1946).

[2] Angew. Chem. **54**, 537 (1941).

[3] Miamin ist identisch mit dem Na-Salz des p-Toluolsulfochloramids (Chloramin, Aktivin [HEYDEN]).

tionslösung erreicht werden, die in der ersten Waschflasche 200 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ im Liter konz. Salzsäure aufwies und in der zweiten Flasche 500 ml konz. HCl und 500 ml Wasser. So wurde gleichzeitig Störung durch entweichende HCl-Nebel vermieden. In Anwesenheit von nahezu 100 g Stickoxyden gelingt die quantitative Bestimmung des SO_2 durch Herabsetzung der Durchsauggeschwindigkeit auf 6 l/Std. und Anwendung einer Reduktionslösung in der ersten Waschflasche von 330 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ im Liter konz. Salzsäure. Zu vermeiden ist ferner der tote Raum über der Flüssigkeit in der ersten Waschflasche. Wegen der hohen Umsetzungsgeschwindigkeit $SO_2 \rightarrow SO_3$ ist die Reaktion der höheren Stickoxyde mit SO_2 vor und während des Einleitens der Gase nicht zu verhindern. H. Freytag.

Die volumetrische Bestimmung geringer Mengen löslicher Sulfate, insbesondere die leichte Erkennung des Endpunktes nach einer neuen Technik, beschreiben C. L. Ogg, C. O. Willits und F. J. Cooper[1]. Sie beruht auf der Verwendung eines Standard-Lichtfilters, das sowohl die beim Titrationsendpunkt auftretende Färbung bestimmen läßt, als auch einen kontinuierlichen Vergleich der Farbe der Lösung gestattet. Die hierzu erforderliche Einrichtung besteht aus einem rechtwinkligen Titrationsgefäß (Absorptionsküvette) von $25 \times 45 \times 50$ mm Größe, dem Lichtfilter mit 37% spektraler Durchlässigkeit bei der Wellenlänge $550 \pm 2\,m\mu$ und zwei 5 ml-Büretten, die in 0,01 ml untergeteilt sind. Titrationsgefäß und Lichtfilter werden nebeneinander an einer Opalglasplatte befestigt. Die Beleuchtung erfolgt von unten unter gleichzeitiger Abdeckung der von der Küvette nicht beanspruchten Glasplattenfläche. Bevorzugt wird Fluorescenzlicht.

Die zu untersuchende Lösung wird bei Gegenwart von viel Carbonat mit HNO_3 angesäuert und gekocht. Sämtliche Lösungen, ob sauer oder alkalisch, werden auf ein p_H von 6,5–7,5 gebracht und die neutrale Flüssigkeit wird in das Titrationsgefäß übertragen, wobei das Gesamtvolumen 15 ml nicht übersteigen soll. 0,08 g Tetrahydroxychinon (techn.) oder Dicalciumrhodizonat werden als Indikator zugefügt, gelöst und die Lösung wird mit dem gleichen Volumen 95%igem Äthanol verdünnt. Sodann wird mit $BaCl_2$-Lösung bis zum Auftreten der beständigen, dem Farbfilter entsprechenden Färbung titriert. An diesem Punkte muß 1–2 Minuten gerührt werden, um sicher zu sein, daß die orangerote Färbung nicht zurückgeht. Der Endpunkt ist erreicht, wenn ein Tropfen der Meßflüssigkeit ein tieferes Rot als das Farbfilter verursacht. Die zu benutzende 0,02 n $BaCl_2$-Lösung wird gegen eine 1,8140 g K_2SO_4 im Liter enthaltende Lösung gestellt. Hierbei ist zu beachten, daß die scheinbare Normalität der $BaCl_2$-Lösung von der Anzahl ihrer ml abhängig erscheint, insofern jene erst bei mehr als 3 ml einen konstanten Wert erreicht. Häufig ist nun bei der Analyse von Mikroproben die Sulfatmenge so gering, daß weniger als 3 ml $BaCl_2$-Lösung verbraucht werden. Zweckmäßig verfährt man dann so, daß man nach Erreichung des Titrationsendpunktes eine abgemessene Menge der K_2SO_4-Standardlösung zufügt, die mehr als 3 ml $BaCl_2$-Lösung beansprucht, und weiter bis zum (zweiten) Endpunkt titriert. Den Sulfatzusatz berücksichtigt man entsprechend zur Korrektur.

Da die verschiedenen Lichtfilter auch bei gleicher spektraler Durchlässigkeit niemals völlig übereinstimmen, muß die Titereinstellung der $BaCl_2$-Lösung und die Titration selbst stets mit dem gleichen Filter vorgenommen werden. Störend ist die

[1] Analytic. Chemistry **20**, 83 (1948).

Trübung der Flüssigkeit, die durch das bei größeren Sulfatmengen ausfallende $BaSO_4$ verursacht wird. Zur Ausschaltung dieser Störung bedeckt man das polierte Lichtfilter mit einem mattierten Objektträger. Man hält mehrere solcher Objektträger vorrätig, die verschieden stark mattiert sind.

Die Übereinstimmung der Ergebnisse ist sehr gut und weitgehend unabhängig von der Geschicklichkeit und Übung des die Bestimmung Durchführenden. Dies gilt auch für die organischen, S-haltigen Substanzen, die katalytisch verbrannt werden. H. Freytag.

Über die quantitative Bestimmung von Wolfram, Molybdän und Vanadium für sich und neben Eisen mittels *8-Oxychinolin* (*Oxin*) geben R. Niericker und W. D. Treadwell[1] Ergebnisse von Versuchen bekannt, die eine Ergänzung und Vervollkommnung des bisher darüber Bekannten darstellen.

Zur *gemeinsamen* Fällung der vier genannten Elemente wird die Lösung derselben in 0,01 m Phosphorsäure zum Sieden erhitzt, mit 50–100 proz. Überschuß einer 4%igen Lösung von Oxychinolin in 50%igem Alkohol versetzt und nun mit einer gesättigten Lösung von Natriumacetat auf $p_H = 5{,}3$ gepuffert. Nach 5 bis 10 Min. dauerndem weiteren Erhitzen wird durch einen Filtertiegel filtriert, der Niederschlag mit dem noch heißen Filtrat auf das Filter gespült und mit bis 100 ml heißem Wasser ausgewaschen. Der dichte Vanadiumniederschlag erfordert am meisten Waschwasser, während die Molybdän- und Wolframniederschläge schon mit 5–10 ml ausgewaschen sind. Die Niederschläge werden bei 120–140° getrocknet und dann gewogen. Zusammensetzung der Wägeformen $WO_2(Oxin)_2$ (1 g = 0,3650 g W); $V_2O_3(Oxin)_4$ (1 g = = 0,1405 g V); $MoO_2(Oxin)_2$ (1 g = 0,2307 g Mo); $Fe(Oxin)_3$ (1 g = 0,1144 g Fe).

Entgegen den Angaben von E. Otero und R. Montequi[2] fanden die Verfasser, daß kleine Mengen von Ammonium-Ion, entsprechend etwa 1–5 ml konz. Ammoniak, die Fällungen nicht stören. Dagegen verhindert Phosphorsäure in höherer als etwa 0,01 m Konzentration die Fällung, während S. Ishimaru[3] festgestellt hat, daß alle bekannten Oxinfällungen durch die Gegenwart von 200 mg Phosphat-Ion auf 200 ml Lösung nicht beeinflußt werden.

Zur Überführung der Oxinate in die betreffenden Metalloxyde schlugen die Verfasser zwei Wege ein, bei denen es sich vor allem darum handelte, ein Überschreiten der Temperatur von 500° wegen der Flüchtigkeit des Molybdän(VI)-oxydes zu vermeiden.

Bei der sauren Zersetzung wird der $MoO_2(Oxin)_2$-Niederschlag mit der 5fachen Menge feuchter Oxalsäure vermischt bzw. überschichtet und im Gooch-Tiegel 60 Min. im Vacuum der Wasserstrahlpumpe auf 150° erhitzt. Das dabei zurückbleibende Molybdän(VI)-oxyd wird anschließend bis zur Gewichtskonstanz bei 480° im elektrischen Ofen geglüht, bleibt aber dabei etwas dunkel gefärbt, wenn auch sein Gewicht den theoretischen Wert aufweist. Zur „basischen" Zersetzung, die im Ammoniakstrom bei 330° vorgenommen wird, bringt man den Filtertiegel in ein weites, schräg gestelltes Rohr aus Jenaer Glas, das mit einem Pfropfen aus Asbest verschlossen ist. Das Glasrohr befindet sich in einem Luftbad, der Ammoniakstrom wird durch Leiten

[1] Helv. Chim. Acta **29**, 1472 (1946).
[2] An. Soc. españ. Fisica Quim. **33**, 132 (1935); Chem. Zbl. **107** I, 4600 (1936).
[3] Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **24**, 481, 493 (1935); Chem. Zbl. **107** I, 3872.

durch eine auf 80° gehaltene, mit konz. Ammoniaklösung beschickte Waschflasche feucht gehalten. Es sollen pro Stunde etwa 40 ml Wasser mit dem Gasstrom in die Vorlage gelangen. Nach 30 Min. langem Durchleiten von Ammoniak wird bei 330° noch weitere 30 Min. im Luftstrom erhitzt. Der Niederschlag wird dann noch 50 Min. im elektrischen Ofen bei 480° geglüht, wobei rein gelbes Molybdän(VI)-oxyd erhalten wird.

Zur bromometrischen, von den Verfassern auf elektrometrischem Wege durchgeführten Titration der Oxychinolate übergießt man dieselben im Filtertiegel in kleinen Anteilen mit insgesamt 20 ml konz. reinster, heißer Phosphorsäure (D 1,7) und saugt die Lösung in einen mit Schliff versehenen ERLENMEYER-Kolben. Die Lösung wird dann durch Nachspülen mit wenig Wasser vollständig in den Kolben übergeführt und auf eine Konzentration von 1 Mol. Phosphorsäure im Liter gebracht. Nach Zusatz von 5 ml 1:1 verd. Salzsäure und 1 g Kaliumbromid wird mit 0,1 n Kaliumbromatlösung unter Verwendung eines blanken Platindrahtes als Potentialsonde titriert. Das Endpotential erreicht stets $e_H = 1{,}1$ Volt, während das Potential zu Anfang der Titration stark von der Natur des betreffenden Metalles abhängt: bei Vanadium stehen für den Potentialsprung nur 0,2 Volt zur Verfügung, bei Wolfram etwa 0,65 Volt und bei Molybdän 0,35 Volt. Bei der Titration reiner Oxychinolinlösung mit Bromat wird ein Potentialsprung von 0,95 Volt beobachtet. Es ist noch zu bemerken, daß $V_2O_3(Oxin)_4$ und $Fe(Oxin)_3$ sich in verdünnter warmer Phosphorsäure oder Salzsäure leicht lösen, auch in kalter 2 n Salzsäure lösen sich diese bei längerer Einwirkung, während $MoO_2(Oxin)_2$ und $WO_2(Oxin)_2$ nur in warmer konzentrierter Phosphorsäure gelöst werden können.

Durch Kombination der bromometrischen Titration der Oxychinolate mit der Wägung der betreffenden Oxyde lassen sich die Systeme Wolfram-Molybdän, Wolfram-Vanadium und Molybdän-Vanadium auf indirektem Wege analysieren. Hierzu werden die im Ammoniakstrom erhaltenen und bei 480° geglühten Oxyde in warmer 2n Natronlauge gelöst und nochmals mit Oxychinolin gefällt, worauf die Niederschläge in Phosphorsäure gelöst und die Lösungen bromometrisch titriert werden. Bei Gegenwart von Eisen verwendet man statt Natronlauge zum Lösen Phosphorsäure unter Zusatz von etwas Salzsäure.

Zur *direkten Bestimmung von Vanadium neben Wolfram und Molybdän* fällt man die Summe der Oxychinolate, wägt, zieht den Niederschlag mit 2 n Salzsäure in kleinen Portionen bis zum Verschwinden der Schwarzfärbung aus und wäscht anschließend mit etwas Wasser nach. Das hierbei allein in Lösung gegangene $V_2O_3(Oxin)_4$ wird in Filtrate bromometrisch bestimmt. Molybdän neben Wolfram bestimmen die Verfasser auf die Weise, daß sie aus neutraler oder ganz schwach alkalischer Lösung von Alkalimolybdat und Alkaliwolframat das Molybdat mit Oxychinolin fällen. Zur Fällung des Wolframates wird das Filtrat nochmals mit etwas Oxychinolin versetzt, mit 2 n Essigsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt, wobei das $WO_2(Oxin)_2$ quantitativ ausfällt.

Um auch *Wolfram und Eisen nebeneinander* bestimmen zu können, ist das Eisen zunächst aus schwach alkalischer Lösung zu fällen. Hierzu ist aber

der Zusatz eines Reagenses erforderlich, das das Eisen zunächst als Komplex in Lösung hält. Als geeigneter Komplexbildner erwies sich Glycerin, welches nicht den Nachteil der Tartrate hat, die vollständige Fällung des Wolframs im Filtrat von Eisenoxychinolat zu verhindern. Man versetzt die Lösung von Eisen(III)-chlorid und Alkaliwolframat in 0,01 m Phosphorsäure mit 0,5 bis 2 ml Glycerin und macht hierauf durch sorgfältigen Zusatz von Natronlauge gegen Lackmus schwach alkalisch. Eine braune Trübung durch Eisenhydroxyd darf dabei natürlich nicht auftreten. Das Eisen(III)-oxychinolat wird dann in der Kälte mit alkoholischer Oxychinolinlösung in 50 bis 100%igem Überschuß gefällt. Man kocht noch 15 Minuten und filtriert. Die weitere Bestimmung erfolgt auf üblichem Wege gravimetrisch oder bromometrisch. Im Filtrat von der Eisenfällung wird sodann das Wolfram durch weiteren Zusatz von Oxin und schwaches Ansäuern mit 2 n Essigsäure in der Siedehitze gefällt. Es ist zu bemerken, daß bei einem zu großen Überschuß an Glycerin das Eisen aus der alkalischen Lösung nicht vollständig ausfällt. Der Rest scheidet sich erst zusammen mit dem Wolfram aus der essigsauren Lösung ab. Die Verfasser lösen diesen Anteil des Eisens aus dem gemeinsamen Oxychinolat-Niederschlag mit kalter 2 n Salzsäure heraus. In der Wärme greift aber die 2 n Salzsäure auch das $WO_2(Oxin)_2$ schon merklich an, während 1 n Säure das $Fe(Oxin)_3$ sehr langsam löst.

Auch zur Trennung der *Eisenverbindung von der des Molybdäns* haben die Autoren die Behandlung mit kalter 2 n Salzsäure herangezogen. Diese Salzsäuremethode wird auch zur Abtrennung der Nickel(II)-, Kobalt(II)-, Mangan(II)- und Chrom(III)-Ionen von Molybdän und Wolfram in Vorschlag gebracht, da die Oxychinolin-Verbindungen der genannten Ionen in 2 n Salzsäure leichter löslich sind als die entsprechende Eisen(II)-Verbindung.

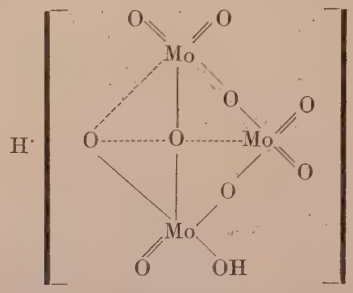
Auch für die Trennung des Eisens von Vanadin ergibt die Glycerinmethode brauchbare Resultate.

Weitere Versuche beziehen sich auf das Verhalten der Lösungen von $WO_2(Oxin)_2$ und $MoO_2(Oxin)_2$ in 1 m Phosphorsäure beim Durchlauf durch einen *Cadmiumreduktor*. Als solcher diente ein Hahnrohr von 18 mm lichter Weite, das in einer Höhe von 150 mm mit feinen, elektrolytisch gefällten Cadmiumflittern gefüllt war. 10 ml 0,01 m Natriumwolframatlösung in 1 m Phosphorsäure werden beim Durchlaufen durch diesen vollständig luftfreien, mit Stickstoff gefüllten Reduktor quantitativ zur W(V)-Stufe reduziert. Desgleichen werden 10 ml 0,01 m Ammoniummolybdatlösung in 1 m Phosphorsäure zur Stufe des dreiwertigen Molybdäns reduziert. Da nun bei der elektrometrischen Titration mit Brom die Reaktion mit dem Kation und dem Oxychinolin in zwei scharf getrennten Stufen erfolgt, lassen sich, wie die Verfasser andeuten, auf diese Weise neue Titrationsmöglichkeiten erschließen. A. Eichler.

Zur Feststellung der Konstitution des Molybdänblaus titrierten W. D. Treadwell u. Y. Schaeppi[1] elektrolytisch hergestelltes Molybdänblauoxydhydrat oxydimetrisch und konduktometrisch und bestimmten den

[1] Helv. Chim. Acta **29**, 771 (1946).

Gefrierpunkt der sulfatfreien Lösung. Danach enthält die wäßrige Lösung des Molybdänblauoxydhydrates auf 1 H$^+$-Ion je $\frac{1}{2}$ $Mo_2O_5 \cdot 2\,MoO_3$. Als Formel für diese Verbindung, welche die tiefe Färbung und die Neigung zur Bildung eines negativ geladenen Sols verständlich macht, wurde die folgende vorgeschlagen:



Nach colorimetrischen Messungen entstehen Sulfat, Phosphat und Arsenat des Molybdänblaus dann mit maximaler Farbstärke, wenn das zur Bildung verwendete Molybdänsulfat eine mittlere Wertigkeitsstufe von 5,67 besitzt. Wenn man eine gegebene Menge an Molybdänsulfat dieser optimalen Wertigkeitsstufe mit steigenden Mengen von Phosphorsäure versetzt, so beobachtet man bei dem Verhältnis von 1 PO_4 : 12 Mo maximale Farbstärke; dies entspricht einem Verhältnis von 4 Mo (V) + 8 Mo (VI) auf 1 PO_4. Bei Verwendung von (Natrium-) Subphosphat erfolgt die Bildung des Blaus schneller als mit den anderen Phosphorsäuren, und es wird dabei auch die stärkste Farbvertiefung erhalten. A. Eichler.

Fluor. Methoden zur Bestimmung von *elementarem Fluor*, die auf der Umsetzung mit Natriumchlorid und mit Kaliumjodid beruhen (Bildung von Chlor bzw. Jod), sind von S. G. Turnbull, F. A. Benning, G. W. Feldmann, A. L. Linch, R. C. McHarness und M. K. Richards[1] beschrieben worden. Wegen der Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Zum Einwägen hochprozentiger Flußsäure (90 bis 100% HF) benutzt F. Specht[2] eine Silberflasche mit Griff und eingeschliffenem Gewindestopfen (mit Stift). Bei Drehung des Stopfens wird die Öffnung der Flasche nur allmählich freigegeben, ein Zurückschnellen des Stopfens wird vermieden. Man bringt die Flasche in vorgelegte Natronlauge, die mit Wasser verdünnt ist (Kasserolle), und öffnet die Flasche unter der Lauge durch vorsichtiges Drehen des Stopfens. Gasförmige Flußsäure kann durch die Lauge nicht entweichen.

Die im folgenden behandelten Verfahren beziehen sich auf den Nachweis und die Bestimmung von *Fluorwasserstoff* bzw. *Fluor-Ion*.

---

[1] Ind. eng. Chem. **39**, 286 (1947).
[2] Angew. Chem. **61**, 44 (1949).

Qualitativer Nachweis. L. M. Dubnikov und I. F. Tikhomirov[1] verbesserten die bekannte Methode zum Fluornachweis mittels der „*Tröpfchenprobe*". Der Nachweis beruht darauf, daß kleinste Mengen Flußsäure die Oberfläche des Glases so verändern, daß konz. Schwefelsäure nicht glatt abfließt, sondern sich zu Tropfen zusammenballt. Die Verfasser empfehlen, die Probe in einer U-Röhre mit einem inneren Durchmesser von 4 bis 5 mm auszuführen, die an einem Ende zu einer Kapillare von 1,0 bis 1,5 mm Durchmesser ausgezogen ist. Man bringt einige $K_2Cr_2O_7$-Krystalle in die trockene Röhre, füllt dann mit Schwefelsäure bis zum Rande der Kapillare, erwärmt, befeuchtet durch Umschwenken die ganze Innenwand des Rohres und bringt einen Tropfen der zu prüfenden wäßrigen Lösung in das kapillare Ende des Rohres. Die Nichtbenetzbarkeit des Glases wird sofort beobachtet, wenn 1 γ oder mehr Fluor zugegen ist. Mit kleineren Fluormengen (bis zu 0,2 γ) tritt die Erscheinung nach einiger Zeit ein. Mit Vergrößerung des Durchmessers der Kapillare nimmt die Empfindlichkeit der Reaktion rasch ab. Quarzglas gibt die besten, borhaltiges Glas die schlechtesten Resultate. Fremdstoffe außer Bor und Silicium stören nicht, der Nachweis gelingt auch in organischen Fluorverbindungen ohne Vorbehandlung. G. Canneri und D. Cozzi[2] führen die Reaktion auf einem gewöhnlichen Deckglas (aus borfreiem Material) für mikroskopische Zwecke aus, das zwei Minuten lang bei 50° in Chromschwefelsäure (1 g $K_2Cr_2O_7$, 10 ml konz. Schwefelsäure) getaucht wird. Nach Herausheben des Glases bringt man die Probe darauf und stellt das Glas senkrecht in den Schlitz eines kleinen Holzblocks auf. Selbst sehr kleine Mengen Fluor bewirken, evtl. nach schwachem Erwärmen über einer Mikroflamme, Tröpfchenbildung (vgl. auch S. 418).

Die Änderung in der Benetzbarkeit der Glasoberfläche wird wahrscheinlich durch chemische Reaktion des Fluors mit dem Glas verursacht, wobei nach Annahme von Canneri und Cozzi die Hydroxylgruppen der Kieselsäure durch Fluor ersetzt werden. Dadurch sollen hydrophobe Eigenschaften zustande kommen, ähnlich wie beim Ersatz der Hydroxylgruppen durch organische Radikale in den Silikonen.

Nach M. A. Pourchet Campos[3] kann Fluor-Ion in verdünnter Lösung (0,6 bis 1,2 Teile in 1 Million Teile Lösung) in Form der charakteristisch krystallisierten *Fluorsilicate* nachgewiesen werden, z. B. als Na_2SiF_6 (hexagonale Prismen), $CaSiF_6$ (Stäbchen) oder $CuSiF_6$ (hexagonal). In der Arbeit finden sich auch Mikroaufnahmen der Silicofluoride einer Reihe weiterer Metalle.

Gewichtsanalyse. Versuche von R. Geyer[4] bestätigen die bekannte Tatsache, daß das Verfahren der Fluorbestimmung als *Calciumfluorid* nach Berzelius-Rose (gemeinsame Fällung von CaF_2 und $CaCO_3$, Herauslösen des Carbonats aus dem geglühten Niederschlag mit Essigsäure und schließ-

[1] Betriebs-Lab. (USSR) **11**, 1028 (1945) ; durch Chem. Abstr. **40**, 7063 (1946).
[2] Analytica chimica acta **2**, 321 (1948).
[3] Anais faculdade farm. odontol. univ. Sao Paulo **2**, 98 (1941); durch Chem. Abstr. **39**, 5202 (1945).
[4] Z. anorg. Chem. **252**, 42 (1943).

liche Wägung als CaF_2) etwas zu niedrige Resultate liefert. Ebenfalls zu niedrig und außerdem stark schwankend sind die Werte, die GEYER[1] nach einem von H. KRAUSE[2] angegebenen Verfahren erhielt. KRAUSE fällt in annähernd neutraler Lösung mit einer Aufschlemmung von Calciumhydroxyd, beseitigt den größten Teil des Überschusses durch Kochen mit Ameisensäure und bestimmt den geringen beim Calciumfluorid verbleibenden Kalkrest durch Titration mit 0,1 n Salzsäure.

Der *Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute*[3] empfiehlt, Calciumfluorid direkt aus schwach essigsaurer Lösung mit Calciumchlorid zu fällen. R. J. MEYER und W. SCHULZ[4] hatten schon früher die günstige Wirkung von Acetat-Ionen auf die Ausflockung des Calciumfluorids festgestellt. Sie fällten in essigsaurer Lösung in der Kälte mit Calciumchlorid oder Calciumacetat. Nach GEYER erhält man bei folgender Arbeitsweise einen gut filtrierbaren Niederschlag:

Man verdünnt die schwach essigsaure, mit Natriumacetat gepufferte Lösung auf 200 ml, erhitzt bis zum eben beginnenden Sieden und fällt durch tropfenweise Zugabe von heißer 5%iger Calciumchloridlösung. Je langsamer man die $CaCl_2$-Lösung, besonders zu Beginn der Fällung, zugibt, um so gröberkristallin scheidet sich das Calciumfluorid aus, das sich schnell zu Boden setzt. Nach zwei Stunden langem Stehen in der Wärme filtriert man durch ein dichtes Filter, spült die letzten Teile des Niederschlages mit einer mehrere Tropfen Essigsäure enthaltenden 1%igen $CaCl_2$-Lösung auf das Filter, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser chlorfrei und verascht samt dem Filter im Platintiegel. Die stets anwesenden geringen Mengen von Kieselsäure werden durch Abrauchen mit Flußsäure entfernt.

Die von GEYER mitgeteilten Analysenwerte stimmen mit den Sollwerten meist auf wenige Zehntelmilligramm überein (bei Anwendung von 0,046 bis 0,32 g Fluor). E. RINCK[5] erhielt Abweichungen von —0,4 bis —0,7%. Beide Autoren empfehlen das Verfahren als einfach und zuverlässig. Die günstigen Ergebnisse kommen durch Fehlerkompensation zustande, indem der durch die Löslichkeit des Calciumfluorides bedingte Minusfehler gerade durch den von der Adsorption des Fällungsmittels herrührenden Plusfehler aufgehoben wird.

Eine weitere Modifikation des Calciumfluoridverfahrens (Fällung unter Zuhilfenahme von Gelatine) beschrieben K. WIECHERT und M.-L. BURANDT[6] vor kurzem in dieser Zeitschrift.

Für die gewichtsanalytische Fluorbestimmung als *Bleichlorfluorid* liegt eine genaue Ausführungsvorschrift von J. FISCHER und H. PEISKER[7] vor. Nach dieser ist es notwendig, die zu untersuchende Lösung vor der Fällung gegen Methylorange zu neutralisieren. Dies macht aber besonders in alkalischen carbonathaltigen Fluoridlösungen einige Schwierigkeiten. Nach W.

[1] Z. anorg. Chem. **252**, 42 (1943).
[2] Chem. Ztg. **66**, 202 (1942).
[3] Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Bd. I, S. 17, 133, 153 (1939); herausgegeben vom Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute.
[4] Z. angew. Chem. **38**, 203 (1925); vgl. diese Z. **69**, 465 (1926).
[5] Bull. Soc. chim. France, Mém. [5], **15**, 305 (1948).
[6] Diese Z. **128**, 508 (1948).
[7] Diese Z. **95**, 225 (1933).

Rüdorff und Gerda Rüdorff[1] versetzt man in diesem Falle zunächst tropfenweise mit etwa 20%iger Salpetersäure bis zur Entfärbung von Phenolphthalein, erwärmt auf 40°, läßt in Gegenwart von Methylrot etwa n Salpetersäure unter lebhaftem Umschütteln schnell bis zur kräftig roten Farbe zufließen und stellt schließlich den p_H-Wert mit Indikatorfolie auf 4,6 bis 4,3 ein. Unter diesen Bedingungen gibt das Verfahren von Fischer und Peisker Werte, die maximal um 0,25% zu niedrig sind.

E. Rinck[2] empfiehlt die Fällung in deutlich essigsaurer Lösung mit gesättigter Bleichloridlösung bei 55° in Anlehnung an die Arbeitsweise von F. Specht[3] und W. Kapfenberger[4] (vgl. unten). Auf diese Art sind die Analysenfehler nach Rinck selten größer als 0,3%, außer bei unter 10 mg liegenden Fluormengen, bei denen sich die Löslichkeit des Bleichlorfluorides bereits störend bemerkbar macht.

Nach L. Domange[5] kann Fluor durch Wägung als *Wismutfluorid* bestimmt werden.

Man fügt das Fällungsreagens (Lösung von 10 g Wismutnitrat, kryst. in 100 ml 20%iger Essigsäure) tropfenweise unter Umrühren zu der mit wenigen Tropfen Essigsäure sehr schwach angesäuerten Fluoridlösung, läßt 1 bis 2 Stunden stehen, filtriert durch einen Filtertiegel, wäscht zuerst mit 2,5%iger Essigsäure, dann mit Wasser, trocknet bei 100° und wägt. Das Verfahren versagt in Anwesenheit von Anionen, die leicht hydrolisierbare Wismutverbindungen geben (Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat, Phosphat).

Maßanalyse. Die von W. Uebel[6] empfohlene Bestimmungsmethode (Fällung mit überschüssiger eingestellter Calciumacetatlösung, Abscheidung des Calciumüberschusses als Oxalat und Titration des letzten mit Permanganat) gibt nach Geyer[7] nur dann richtige Resultate, wenn man das Calciumfluorid vor Zugabe des Oxalates abfiltriert oder das überschüssige Calcium in einem aliquoten Teil des Filtrates bestimmt. Fällt man in Anwesenheit des Niederschlages von Calciumfluorid mit Oxalat, so setzt sich auch ein Teil des Calciumfluorides zu Calciumoxalat um.

Die wiederholt vorgeschlagene Methode der Fluorbestimmung, die auf der Fällung als *Bleichlorfluorid* PbClF und Titration des Chlors im Niederschlag mit Silbernitrat beruht, gibt nach Geyer wegen der Löslichkeit des Niederschlages schwankende Resultate. Doch wird das Verfahren von W. Kapfenberger[8] und in der letzten Zeit von F. Specht[9] besonders für die Untersuchung von Aluminiumfluorid und von Kryolith empfohlen.

[1] Z. anorg. Chem. **253**, 283 (1947).
[2] Bull. Soc. chim. France, Mém. [5], **15**, 305 (1948).
[3] Z. anorg. Chem. **231**, 181 (1937).
[4] Aluminium **24**, 428 (1943).
[5] Compt. rend. **213**, 31 (1941); Bull. Soc. chim. 9, 96 (1942); durch Chem.Zbl. **112** II, 2846 (1941).
[6] Chem. Ztg. **49**, 701 (1925).
[7] Z. anorg. Chem. **252**, 42 (1943).
[8] Aluminium **24**, 428 (1943); durch Chem. Zbl. **114**, I, 2013 (1943).
[9] Angew. Chem. **61**, 44 (1949).

Man bringt 0,5 g Probe mit 2 g Quarzpulver und 8 g Natriumbicarbonat auf kleiner Flamme vorsichtig zum Schmelzen, erhitzt dann mit verstärkter Flamme zur schwachen Rotglut bis zum Aufhören der CO_2-Entwicklung, löst die Schmelze in Wasser, filtriert, neutralisiert einen aliquoten Teil des Filtrates mit n Salzsäure gegen Methylorange und fügt nach dem Umschlag in Rot noch weitere 0,5 ml n Salzsäure hinzu. Hierauf fällt man bei 55° unter Umschwenken mit dem gleichen Volumen gesättigter Bleichloridlösung von 55° und neutralisiert mit 0,2 n Natronlauge bis zur Gelbfärbung des Methylorange (p_H 4,5–4,7), um die Abscheidung von Bleioxychlorid zu verhindern. Nach dem Stehen über Nacht wird der Niederschlag durch einen Gooch-Tiegel filtriert, dessen Boden mit zwei Scheiben Filtrierpapier bedeckt ist. Man wäscht mit Bleichlorfluoridlösung, danach mit möglichst wenig Wasser, löst den Niederschlag in 20 ml Salpetersäure (1:1), versetzt die Lösung im Meßkolben mit 0,1 n Silbernitratlösung im Überschuß und titriert den unverbrauchten Silberrest in einem aliquoten Teil der vom AgCl-Niederschlag abfiltrierten Lösung mit 0,1 n Ammoniumrhodanid-Lösung unter Verwendung von Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung als Indikator zurück[1].

Nach Iw. Tananaeff[2] fällt man Fluor mit Bleinitratlösung und einer gemessenen Menge eingestellter überschüssiger Natriumchloridlösung und titriert das unverbrauchte Natriumchlorid mit Silbernitratlösung unter Verwendung von Fluorescein als Indikator zurück. In Anwesenheit des Bleisalzes liefert aber die Titration mit Fluorescein nach den Versuchen von Geyer[3] und E. Rinck[4] unzuverlässige Resultate. Dagegen ist das Verfahren sehr gut brauchbar, wenn die Titration mit Silbernitrat unter Verwendung von Diphenylaminblau als Indikator[5] durchgeführt wird. Man verfährt nach Geyer wie folgt:

Man neutralisiert die chlorfreie Fluoridlösung (die nicht mehr als 80 bis 100 mg Fluor enthalten soll) mit 0,1 n Salpetersäure gegen Methylorange als Indikator, versetzt mit überschüssiger, gemessener 0,1 n Natriumchloridlösung, erhitzt die etwa 200 ml betragende Flüssigkeit zum Sieden und gibt tropfenweise 0,1 n Bleinitratlösung in geringem Überschuß zu. Man läßt noch so lange in der Hitze stehen, bis der PbClF-Niederschlag krystallin geworden ist und neutralisiert nach dem Abkühlen genau auf zwiebelbraune Farbe des Methylorange. Hierauf füllt man auf 500 ml auf, schüttelt gut durch, filtriert durch ein trockenes Filter und titriert 200 ml des Filtrates nach Zugabe von 10 ml Diphenylaminblau-Indikator[6] und 10 ml 16%iger Schwefelsäure mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung bis zum Farbenumschlag nach Violett. Das sich ausscheidende Bleisulfat stört die Titration nicht.

Nach Rinck[4] ist es notwendig, den PbClF-Niederschlag vor dem Filtrieren 12 Stunden in der Kälte stehenzulassen. Ferner empfiehlt Rinck, die Indikatormenge auf die Hälfte zu vermindern. Der Farbenumschlag erfolge

[1] Eine sehr eingehende Arbeitsvorschrift findet man in dem Werk „Analyse der Metalle", herausgegeben vom Chemiker-Fachausschuß der Ges. Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V., 1. Band, Schiedsverfahren, 2. Aufl., S. 20 (Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1949).

[2] Diese Z. **99**, 21 (1934).

[3] Z. anorg. Chem. **252**, 42 (1943).

[4] Bull. Soc. chim. France, Mém. [5], **15**, 305 (1948).

[5] Lang, R., u. I. Messinger: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1429 (1930); vgl. diese Z. **86**, 368 (1931).

[6] Herstellung vgl. Lang, R., u. I. Messinger.[5]

dann besonders scharf von hellgrün in violett. Die Resultate weichen nach RINCK selten um mehr als 0,5% vom Sollwert ab.

Nach R. HAUL und W. GRIESS[1] eignet sich die Fällung als PbClF in Gegenwart eines Chloridüberschusses sehr gut zur polarographischen Bestimmung des Fluors. Man kann die Fällung auch für die Fluorbestimmung durch die sogenannte polarimetrische Titration verwenden.

Für die Fluortitration mit *Thoriumnitratlösung* eignet sich nach GEYER[2] am besten das von W. D. ARMSTRONG[3] vorgeschlagene alizarinsulfosaure Natrium als Indikator. Man puffert die Lösung vor der Fällung mit Chloressigsäure und deren Natriumsalz ($p_H = 3{,}5$)[4]. GEYER empfiehlt folgende Arbeitsweise:

Die zu untersuchende Lösung wird mit 0,1 n Salzsäure bzw. 0,1 n Natronlauge neutralisiert und mit 2 ml Pufferlösung (95 g Chloressigsäure und 20 g NaOH in 1000 ml Wasser) sowie 4 Tropfen 0,1%iger Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium versetzt. Das Volumen soll etwa 30 ml betragen. Nach Zugabe des gleichen Volumens Äthylalkohol wird auf weißer Unterlage bei guter Beleuchtung bis zum Auftreten des ersten rötlichen Farbtones titriert. Der Umschlag ist scharf wahrzunehmen. Die Indikatormenge ist genau einzuhalten.

Zur Bestimmung von Fluormengen unter 1 mg soll das Titrationsvolumen (einschließlich Alkohol) nicht mehr als 20 bis 40 ml betragen, die Indikatormenge ist dementsprechend zu vermindern.

0,1 n Thoriumnitratlösung wird durch Lösen von 14 g $Th(NO_3)_4 \cdot 4\,H_2O$ in 1 Liter Wasser bereitet. Durch Verdünnen werden schwächere Lösungen (bis zu 0,005 n) hergestellt. Die Titerstellung muß für jede Verdünnung getrennt gegen Natrium- oder Lithiumfluorid von genau bekanntem Gehalt erfolgen (dieser Gehalt wird gewichtsanalytisch festgestellt).

E. RINCK[5] untersuchte das Titrationsverfahren mit Thoriumnitratlösung sehr eingehend. Er kommt zu folgenden Ergebnissen: Die zu bestimmende Fluormenge soll höchstens 20 bis 30 mg betragen. Die besten Resultate erhält man mit 1 bis 2 mg Fluor. In diesem Falle bleibt der Thoriumfluoridniederschlag in kolloider Lösung und der Farbenumschlag des Indikators vollzieht sich in der Lösung und nicht auf der Oberfläche des Niederschlages. 10 γ Fluor können noch in 30 ml Lösung mit einem Fehler von 1 γ bestimmt werden. Das Volumen der zu titrierenden Lösung soll 25 bis 30 ml, höchstens aber 50 ml betragen. Die Volumzunahme während der Titration soll 10% nicht übersteigen. Als Maßflüssigkeit verwendet man am besten 0,01 n $Th(NO_3)_4$-Lösung, keinesfalls aber eine stärkere Lösung als 0,05 n. Zur Herstellung der Maßflüssigkeit löst man 1,386 g $Th(NO_3)_4 \cdot 4\,H_2O$ (lufttrocken) in 1 Liter Wasser. Der Titer entspricht der Einwaage auf 1 bis 2% genau, so daß man für angenäherte Bestimmungen ohne Titerstellung auskommt. Der Farbenumschlag des Indikators von Gelb in Rosa erfolgt über eine Reihe von Zwischenfarben. Um genaue Resultate zu erhalten, ist es

[1] Z. anorg. Chem. **259**, 42 (1949).
[2] Z. anorg. Chem. **252**, 42 (1943).
[3] J. Amer. chem. Soc. **55**, 1741 (1933).
[4] Vgl. HOSKINS, W. N., u. C. A. FERRIS: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **8**, 6 (1936).
[5] Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **15**, 305 (1948).

zweckmäßig, mit Hilfe einer Vergleichslösung auf eine bestimmte Zwischenfarbe zu titrieren. Eine geeignete Vergleichslösung erhält man nach W. F. Matuszak und Brown[1] durch Mischen von 10 ml einer Lösung von $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ (10 g/l) mit 10 ml einer Lösung von $Na_2CrO_4 \cdot 4\,H_2O$ (0,125 g/l) und 30 ml Wasser. Titration in alkoholischer Lösung ist nach Rinck nur für kleine Fluormengen (Größenordnung 100 γ) zu empfehlen. Größere Fluormengen geben in alkoholfreier Lösung schärfere Resultate. Das Puffergemisch von Hoskins und Ferris[2] (siehe oben) ist nur wenige Tage haltbar, dann tritt Hydrolyse der Chloressigsäure und damit Änderung des p_H-Wertes ein. Man vermeidet den Puffer am besten ganz und arbeitet in schwach essigsaurer Lösung. Da zur Erzeugung des Farblackes eine bestimmte Menge Maßflüssigkeit notwendig ist, muß immer ein Leerversuch durchgeführt werden.

Von Fremd-Ionen stören Sulfat-, Phosphat- und Arsenat-Ionen bereits in 0,000001 m Konzentration, weniger störend wirken Sulfit- und Arsenit-Ionen, während Chlorid-, Nitrat- und Perchlorat-Ionen die Titration erst in mehr als 0,1 m Konzentration beeinträchtigen. Man kann die durch Fremd-Ionen verursachten Fehler bis zu einem gewissen Grade ausschalten, wenn man für den Blindversuch Lösungen gleicher Zusammensetzung verwendet.

Auf Grund seiner Versuche empfiehlt Rinck folgende Arbeitsweise: Man versetzt 30 ml der zu untersuchenden Lösung, die nicht mehr als 1 mg Fluor enthält, mit 3 Tropfen Indikatorlösung, stellt mit Natronlauge und Salzsäure auf blaßrote Farbe der Lösung ein und fügt dann einen Tropfen 2–3%iger Essigsäure zu. Die Farbe der Lösung schlägt dabei in Gelb um. Nun titriert man mit 0,01n $Th(NO_3)_4$-Lösung bis zu einem rosafarbenen Farbton, der dem einer Vergleichslösung entspricht. Auf den gleichen Farbton ist der Blindversuch zu titrieren.

Die Resultate sind auf 0,3 bis 0,5% reproduzierbar.

H. H. Willard und O. B. Winter[3] benutzten bei der Fluortitration mit $Th(NO_3)_4$-Lösung an Stelle von alizarinsulfosaurem Natrium Zirkon-Alizarinsulfosaures Natrium als Indikator. J. und A. Tschernichow und Je. I. Wendelstein[4] verwenden diese Arbeitsweise im wesentlichen unverändert zur Fluorbestimmung in Beryllium-Materialien. Die Abtrennung des Fluors von den Begleitstoffen geschieht durch Destillation als H_2SiF_6 aus schwefelsaurer Lösung bei 135 bis 150° (vgl. unten S. 420).

H. A. Williams[5] arbeitet mit *2,5-Dinitrophenol* als Indikator.

R. F. Milton, H. F. Lidell und J. E. Chivers[6] empfahlen die Anwendung des Farbstoffes *Solochrome Brilliant Blue B. S.* für die Titration sehr kleiner Mengen Fluor (1,9 bis 95 γ). Der Farbstoff ist das Natriumsalz der

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 100 (1945).

[2] Hoskins, W. N., u. C. A. Ferris: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **8**, 6 (1936).

[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **5**, 7 (1933); vgl. diese Z. **96**, 213 (1934).

[4] Betriebs-Lab. (USSR) **13**, 814 (1947); durch Chem. Zbl. (Akad. Verl.) **119** I, 142 (1948).

[5] Analyst **71**, 175 (1946); durch Chem. Abstr. **40**, 3696 (1946).

[6] Analyst **72**, 43 (1947); durch Chem. Abstr. **41**, 3013 (1947) und Chem. Zbl. (Verl. Chem.) **118**, II, 1152 (1947).

Sulfodichlorohydroxydimethylfuchsindicarbonsäure. Der Farbumschlag des Indikators von Rosa nach Blau erfolgt ohne Verzögerung; er ist leichter erkennbar und ermöglicht eine höhere Empfindlichkeit als der Farbumschlag des gebräuchlichen Alizarins. Der Endpunkt ist am schärfsten bei p_H 3,0. Nach neuer Mitteilung von R. F. Milton[1] wird der Farbstoff Brilliant Blue B. S. nicht mehr erzeugt; er kann aber durch einen Farbstoff ähnlicher Zusammensetzung ersetzt werden, der bei der Geigy Comp. unter dem Namen *Chrome Azurol S.* zu erhalten ist. Dieser Farbstoff ist ebensogut brauchbar wie das früher empfohlene Brilliant Blue B. S.

Man spült das Untersuchungsmaterial (die mit CaO veraschte Probe) mit wenig Wasser in den Destillierkolben des Destillierapparates nach Willard und Winter, versetzt mit etwas $AgClO_4$-Lösung zur Fällung von anwesendem Chlorid und destilliert nach Zugabe von 0,1 g Glaswolle und 15 ml 60%iger Perchlorsäure, indem man die Temperatur durch Wasserzufluß zwischen 135° und 145° hält. Man sammelt 200 ml Destillat, füllt auf ein bekanntes Volumen auf und entnimmt einen aliquoten Teil, der weniger als 100 γ F enthält. Man versetzt diesen in einem Nessler-Zylinder mit Natronlauge bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein, entfärbt mit einem Tropfen verdünnter Perchlorsäure, gibt 1 ml 0,01%iger Lösung des Farbstoffes zu und hierauf verdünnte Perchlorsäure, bis die gelbe Farbe der Lösung in Rosa übergeht. Durch Zufügen von 0,5 ml halb neutralisierter 0,24 n Lösung von Chloressigsäure wird der p_H-Wert 3,0 eingestellt, worauf man mit 0,004 n $Th(NO_3)_4$-Lösung bis zum Farbenumschlag von Rosa in Purpurblau titriert. Die Endfarbe muß genau mit der einer Blindprobe übereinstimmen, welche erhalten wird, indem man in einem gleich großen Nessler-Zylinder wie oben die der Probelösung entsprechende Menge Wasser mit 1 ml Farbstofflösung, 0,5 ml Pufferlösung und 0,1 ml 0,004 n $Th(NO_3)_4$-Lösung versetzt. 0,1 ml Maßflüssigkeit wird von der bei der Titration verbrauchten Menge abgezogen. Der Titer der Thoriumnitratlösung wird gegen Fluoridlösung von bekanntem Gehalt eingestellt.

Das Verfahren hat sich nach Milton bei der Fluorbestimmung in der Luft, im Boden, im Wasser, in Knochen, Zähnen, Nahrungsmitteln, Pflanzen, im Blut und Urin bewährt. Es liefert sehr genaue Resultate.

Nach A. Kurtenacker und W. Jurenka[2] können neutrale Fluoridlösungen mit *Aluminiumchloridlösung* unter Verwendung von Methylrot als Indikator titriert werden. Das Titrationsende wird durch Rotfärbung des Indikators scharf angezeigt. Nach Versuchen von R. Geyer[3] und von E. Rinck[4] liefert das Verfahren für Fluorid- und Silicofluoridlösungen sehr genaue Resultate. Die Fehler überschreiten selten 0,5%. Chlorid- und Nitrat-Ionen haben auf die Titration keinen Einfluß. Sulfat-Ionen stören nach Geyer ebenfalls nicht, nach Rinck machen sie aber den Farbenumschlag weniger scharf und veranlassen zu hohe Resultate. Die dem Fluor äquivalente Menge Sulfat erhöht die Resultate um 3%, die gleiche Menge Perchlorat-Ion verursacht um 1% zu hohe Werte. Carbonat-Ion wirkt sehr störend.

[1] Analyst **74**, 54 (1949).
[2] Diese Z. **82**, 210 (1930).
[3] Z. anorg. Chem. **252**, 42 (1943).
[4] Bull. Soc. chim. France, Mém. [5], **15**, 305 (1948).

P. Fuchs[1] empfahl, die Fluortitration mit basischer statt mit neutraler Aluminiumchloridlösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator durchzuführen. Nach Geyer und nach Rinck gibt aber die Arbeitsweise von Fuchs wegen des unscharfen Farbenumschlages unbefriedigende Resultate.

J. H. Saylor und M. E. Larkin[2] suchten den Methylrot-Indikator durch Eriochromcyanin R zu ersetzen, das mit überschüssigem Aluminium-Ion einen rotvioletten Farblack gibt[3].

Die Titration muß in diesem Falle bei $p_H > 6{,}0$ in der Siedehitze erfolgen. Unter 85 bis 90° wird die Titration unscharf, bei starkem Kochen flockt der Farblack aus, man soll die Flüssigkeit also nur in schwachem Sieden halten. Der Zusatz der Maßflüssigkeit muß sehr langsam unter ständigem Rühren erfolgen (zu Beginn 1 Tropfen in 2–3 Sekunden, gegen Ende noch langsamer). Fremd-Ionen wirken in noch höherem Maße störend als bei der Titration mit Methylrot. Außer Carbonat-Ionen stören Silicat-, Sulfid- und Sulfat-Ionen, ferner die meisten zwei- und dreiwertigen Metall-Ionen.

Nach F. Specht[4] lassen sich einfache Fluoride mikroanalytisch durch Titration mit salzsaurer *Zirkonchloridlösung* und *Alizarin* (0,5%iger Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium) als Indikator bestimmen. Man titriert die mit Wasser auf 100 ml verdünnte Natriumfluoridlösung tropfenweise mit der Zirkonsalzlösung auf die bräunlichrote Umschlagsfarbe, die erst mit einem Tropfen überschüssiger Zirkonsalzlösung scharf in intensives Rot übergeht. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung von 1 mg bis 35 mg Fluor.

A. Schloemer[5] schlägt ein Titrationsverfahren mit salzsaurer *Zirkonchlorid-Lösung* und *Purpurin* als Indikator vor. Das Verfahren dient zur Fluorbestimmung in Lebensmitteln. Das zu untersuchende Material wird mit Kupferacetatlösung vermengt, mit Kalkmilch alkalisch gemacht, zur Trockne verdampft und schließlich bei 650° geglüht. Man löst die Asche in 10 n Salzsäure und füllt die Lösung mit 10 n Salzsäure im Meßkolben auf 25 ml auf. 10 ml der Lösung werden mit 5 ml 10 n Salzsäure und 2 ml 0,03%iger Lösung von Purpurin in Alkohol versetzt und mit Zirkonchloridlösung titriert (2,5548 g $ZrCl_4$ in 1 Liter 10 n Salzsäure). Das Verfahren gibt bei Fluorgehalten von 10 bis 100 mg-% eine Genauigkeit von ± 10 bis 15%.

G. Canneri und D. Cozzi[6] gestalteten das *Tröpfchenverfahren* (vgl. S. 411) zu einer quantitativen Methode der Fluorbestimmung aus. Die Bestimmung beruht auf der Beobachtung, daß die Konvexität des Chromschwefelsäuretropfens, der sich auf der Glasoberfläche bildet, von der Fluorkonzentration abhängt, und zwar nur von dieser, da Fremdstoffe außer Bor und Silicium ohne Einfluß sind. Es besteht eine lineare Beziehung

[1] Chem. Ztg. **65**, 493 (1941).
[2] Analytic. Chemistry **20**, 194 (1948).
[3] Vgl. u. a. diese Z. **128**, 334 (1948).
[4] Angew. Chem. **61**, 44 (1949); vgl. dazu Charonnat, R.: Compt. rend. **199**, 1620 (1934).
[5] Mikrochem. **31**, 123 (1943); durch Chem. Zbl. **115**, II, 880 (1944).
[6] Analyt. Chim. Acta **2**, 321 (1948).

zwischen dem Exponenten der Fluorkonzentration p_F und dem Kontaktwinkel des Tropfens mit dem Glas. Die Messungen des Kontaktwinkels erfolgen nicht an dem Schwefelsäuretropfen, sondern an einer Luftblase, die sich am Boden eines Glasröhrchens bildet, das man vorher in die Untersuchungslösung getaucht hat. Zur Messung dient ein horizontales Mikroskop mit Goniometer. Einzelheiten des Bestimmungsverfahrens und Abbildungen findet man in der Originalarbeit.

H. Stetter[1] empfiehlt ein *enzymatisches Verfahren* zum Mikronachweis und zur Mikrobestimmung des Fluor-Ions. Das Verfahren beruht auf der Messung der Schädigung, die das Fluor-Ion auf die Kartoffelphosphatase ausübt. Man bestimmt das durch die Phosphatase aus Phenylphosphat abgespaltene Phenol auf jodometrischem Wege nach B. Helferich und H. Stetter[2]. Das Verfahren gestattet 0,02 γ Fluor-Ion qualitativ nachzuweisen und 0,05 γ Fluor-Ion auf ± 1% genau quantitativ zu bestimmen. Von Fremd-Ionen wirken Al'''-, TiO''-, Be''- und MoO''_4-Ionen störend, doch kann die durch die ersten zwei Ionen hervorgerufene Störung ausgeschaltet werden, indem man dem Ferment von vornherein größere Mengen Al''' und TiO'' zusetzt. Die Einzelheiten des Bestimmungsverfahrens müssen in der Original-Arbeit nachgesehen werden.

Colorimetrie. Bei den in den letzten Jahren veröffentlichten Arbeiten handelt es sich hauptsächlich um praktische Anwendungen des bekannten Verfahrens zur colorimetrschen Fluorbestimmung, das auf der ausbleichenden Wirkung des Fuor-Ions auf die gelbe *Peroxytitansulfatlösung* beruht[3].

Zur Fluorbestimmung *in Kiesen* destilliert man nach F. Specht[4] 5 g Probe mit 0,5 g Quarz und 35 ml Schwefelsäure (25 ml Schwefelsäure [1,84] + 40 ml Wasser) im Destillationskölbchen mit Schliffaufsatz im Wasserdampfstrom unter Erhitzen auf 150° im Glycerinbad. Man sammelt 300 ml Destillat, fügt überschüssige verdünnte Natronlauge zu, dampft ein, filtriert, neutralisiert und colorimetriert mit Peroxytitansulfatlösung.

Zur Fluorbestimmung *in Zähnen* versetzt man nach D. Monnier, R. Vaucher und P. Wenger[5] 0,1 g Probe mit 10 ml 1,2 n Salzsäure und 3 ml Titanreagens. Nach 10 Minuten fügt man 1 ml Perhydrol zu, verdünnt auf 50 ml, filtriert durch ein doppeltes Filter und bestimmt die Farbabschwächung im Filtrat in einem lichtelektrischen Colorimeter. Der Fluorgehalt wird einer Eichkurve entnommen. Der p_H-Wert der Lösung und die Konzentration an Wasserstoffperoxyd müssen genau eingehalten werden. Phosphat stört nicht. Titanreagens: Man füllt 26,7 ml 18%ige $TiCl_3$-Lösung,

---

[1] Chem. Ber. **81**, 532 (1948).

[2] Liebigs Ann. Chem. **558**, 234 (1947); **560**, 191 (1948).

[3] Nähere Angaben über dieses Verfahren vgl. u. a. Steiger, G.: J. Amer. Chem. Soc. **30**, 219 (1908); vgl. diese Z. **55**, 398 (1916); Merwin, H. E.: Amer. J. Science [4] **28**, 119 (1909); vgl. diese Z. **55**, 399 (1916); Hackl, O.: diese Z. **97**, 254 (1934); **116**, 92 (1939); Bending, M., u. H. Hirschmüller: diese Z. **120**, 385 (1940). Über ein weiteres Verfahren der colorimetrischen Fluorbestimmung ist in dieser Z. **129**, 169 (1949) berichtet.

[4] Angew. Chem. **61**, 44 (1949).

[5] Helv. Chim. Acta **31**, 929 (1948).

100 ml konz. Schwefelsäure und 60 ml Perhydrol mit kochendem Wasser auf 1 Liter auf und verdünnt die Lösung zum Gebrauch auf das 10fache.

Die Fluorbestimmung *im Glas* wird nach M. C. Parrish, J. H. Widmyer, A. J. Brunner und F. R. Matson[1] wie folgt ausgeführt: Man schmelzt 1 g Glas mit 3,5 g Natriumcarbonat, laugt die Schmelze mit heißem Wasser aus und saugt vom Rückstand ab. Aus dem Filtrat werden Kieselsäure, Aluminium und Eisen durch Zugabe von 20 ml Zinknitratlösung (10 g ZnO in 180 ml Wasser und 20 ml konz. Salpetersäure gelöst) gefällt. Man filtriert, wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser aus, fügt zur Lösung 4 ml Wasserstoffperoxydlösung (6%ig), 10 ml Titanlösung und tropfenweise 3 ml konz. Schwefelsäure. Man verdünnt auf 100 ml und spektrophotometriert bei 30° bei einer Wellenlänge von 440 mμ gegen eine gleich behandelte Blindprobe. Zur Herstellung der Titanlösung erhitzt man 3 g K_2TiF_6 mit 100 ml n Schwefelsäure bis zum Rauchen und wiederholt das Erhitzen nach jedesmaligem Zusatz von 100 ml Wasser noch zweimal. Dann versetzt man mit 10 ml n Schwefelsäure und verdünnt auf 1 Liter.

Die Farbmessung muß spätestens 90 Minuten nach Herstellung der Lösung stattfinden, da nach längerer Zeit Abnahme der Farbstärke eintritt. Die Genauigkeit des Verfahrens beträgt 0,01%, die Reproduzierbarkeit 0,003% Fluor. Das Verfahren ist bis zu einem Gehalt des Glases von 2% Fluor anwendbar. Größere Borgehalte stören sehr.

Trennung. Das meist benutzte Trennungsverfahren des Fluors von anorganischen und organischen Stoffen ist das von H. H. Willard und O. B. Winter[2] angegebene Destillationsverfahren als Kieselfluorwasserstoffsäure. Man destilliert aus perchlorsaurer oder schwefelsaurer Lösung bei Temperaturen von etwa 140 bis 145° bzw. 155 bis 160°. Die Temperaturregulierung erfolgt durch Zutropfen von Wasser oder durch Einleiten von Wasserdampf. P. R. Godfrey und G. I. Shrewsbury[3] sowie A. V. Churchill[4] beschreiben für Serienbestimmungen geeignete Destillationsapparaturen. Eine weitere Destillationsapparatur findet man bei W. B. Huckabay, E. T. Welch und A. V. Metler[5]. H. H. Willard, T. Y. Toribara und L. N. Holland[6] geben eine Vorrichtung zur automatischen Regelung des Wasserzuflusses an, die es ermöglicht, die Destillationstemperatur innerhalb 3° konstant zu halten. Beim Steigen der Temperatur wird durch den gleichzeitig zunehmenden Widerstand des Platinthermometers ein Magnet betätigt, der das Ventil für den Wasserzufluß öffnet. Durch den Wasserzufluß sinkt

---

[1] Analytic. Chemistry **19**, 156 (1947).

[2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **5**, 7 (1933); vgl. diese Z. **96**, 213 (1934); vgl. auch Armstrong, W. D.: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **8**, 384 (1936); vgl. diese Z. **111**, 432 (1937/38); Dahle, D.: J. Assoc. Official Agr. Chem. **21**, 435 (1938); Chem. Abstr. **32**, 8604 (1938); Dahle, D., R. U. Bonnar u. H. J. Wichmann: J. Assoc. Official Agr. Chem. **21**, 459, 468 (1938); Chem. Abstr. **32**, 8983 (1938); Frers, J. N., u. H. Lauckner: diese Z. **110**, 251 (1937).

[3] J. Assoc. Official Agr. Chem. **28**, 335 (1945); durch Chem. Abstr. **39**, 3756 (1945).

[4] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 720 (1945).

[5] Analytic. Chemistry **19**, 154 (1947).

[6] Analytic. Chemistry **19**, 343 (1947).

die Temperatur, der Magnet wird energielos und das Ventil schließt sich wieder. Der Apparat ist in der Arbeit eingehend beschrieben.

Die Destillation im Wasserdampfstrom wird nach R. GEYER[1] und nach E. RINCK[2] wie folgt durchgeführt:

Die zu untersuchende Probe kommt in einen CLAISEN-Kolben von 250 ml Inhalt, der einerseits mit einem Kolben zum Entwickeln von Wasserdampf, anderseits mit einem Kühler verbunden ist. Das Dampfeinleitungsrohr und ein Thermometer reichen bis nahe zum Boden des Destillationskolbens. Als Vorlage dient ein ERLENMEYER-Kolben. Der Destillierkolben, das Einleitungsrohr und die in den Kolben eingebrachten Glasperlen sollen aus Jenaer Glas hergestellt sein. Wie E. RINCK[2] feststellte, gibt Pyrexglas unregelmäßige Resultate.

Man versetzt die Probe im Destillationskolben mit etwa 30 ml Wasser, fügt 0,1 g feingepulvertes Quarzmehl, 3 Glasperlen und 15 ml 70%ige Perchlorsäure oder 30 ml Schwefelsäure (1 : 1) zu, erhitzt und hält im Sieden, bis die Flüssigkeit eine Temperatur von 140 bzw. 155° angenommen hat. In die Flüssigkeit werden zunächst nur einzelne Wasserdampfblasen eingeleitet, die das Sieden erleichtern. Sobald die Temperatur von 115° überschritten ist, muß ein gleichmäßiger Dampfstrom einsetzen. Zum vollständigen Übertreiben des Fluors genügt es meist, nach Erreichen der Temperatur von 140° noch 200 ml Destillat zu sammeln.

Perchlorsäure ist der Schwefelsäure im allgemeinen vorzuziehen. Schwer zersetzliche Fluoride (Kryolith) werden aber nur mit Schwefelsäure bei 155° vollständig zersetzt. Man muß in diesem Falle 400 bis 500 ml Destillat auffangen. Nach RINCK[2] kommt man bei schwer zersetzlichen Fluoriden auch mit einem Gemisch gleicher Volumina Schwefelsäure und 72%iger Perchlorsäure zum Ziel, wenn man eine Destillationstemperatur von 150° einhält. Bei dieser Temperatur geht keine Spur Schwefelsäure in das Destillat über.

Man richtet die Destillation zweckmäßig so ein, daß 100 ml Flüssigkeit in 15–20 min übergehen. In diesen 100 ml ist praktisch das gesamte Fluor enthalten, wenn der Größenordnung nach 1 mg Fluor angewendet wurde.

Wie bereits H. H. WILLARD und O. B. WINTER[3], G. A. MARKOWA[4] sowie D. DAHLE und H. J. WICHMANN[5] festgestellt hatten, wird die Destillation des Fluors durch Aluminium-Ionen und gallertartige Kieselsäure stark verzögert. Ähnlich wirken nach RINCK[2] Eisen-Ionen. Nach den Versuchen dieses Autors muß man in Gegenwart der 20fachen Menge SiO_2 300 ml, in Gegenwart der 50fachen Menge SiO_2 400 ml und in Gegenwart der 10fachen Menge Aluminium 250 bis 500 ml Destillat auffangen, um sicher zu sein, daß alles Fluor übergegangen ist. Größere Mengen Kieselsäure, Aluminium und Eisen sind vor der Fluorbestimmung zu entfernen.

Die Bestimmung des Fluors im Destillat kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. GEYER empfiehlt bei Vorliegen größerer Fluormengen die Titration mit Aluminiumchloridlösung unter Verwendung von Methylrot als Indikator (S. 417). Bis zu 250 ml Destillat kann man direkt mit $AlCl_3$-

[1] Z. anorg. Chem. **252**, 42 (1943).
[2] Bull. Soc. chim. France, Mém. [5], **15**, 305 (1948).
[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **5**, 7 (1933); vgl. diese Z. **96**, 213 (1934).
[4] Betriebs-Lab. (USSR) **6**, 807 (1937); durch Chem. Zbl. **109** II, 361 (1938).
[5] J. Assoc. Official Agr. Chem. **19**, 313, 320 (1936).

Lösung titrieren, von größeren Mengen Destillat verwendet man einen aliquoten Teil oder man engt das zuvor alkalisch gemachte Destillat ein und destilliert ein zweites Mal[1].

Kleine Fluormengen werden meist mit Thoriumnitratlösung titriert (S. 415). Dabei ist zu berücksichtigen, daß schon Spuren von Schwefelsäure im Destillat den Verbrauch an Maßflüssigkeit vergrößern. Man verwendet also nach Möglichkeit Perchlorsäure zum Destillieren oder schließt an die erste, aus schwefelsaurer Lösung durchgeführte Destillation eine solche aus perchlorsaurer Lösung an[2]. Die Destillationstemperatur aus dieser Lösung soll 140° nicht wesentlich übersteigen, da sonst so viel Perchlorsäure mit überdestilliert, daß eine Nacheichung der Thoriumnitratlösung notwendig wird (Geyer).

T. C. J. Ovenston und C. A. Parker[3] führen die Destillation im Wasserdampfstrom aus schwefelsaurer Lösung bei 140° durch, bestimmen das Fluor aber colorimetrisch. Ein aliquoter Teil des Destillates wird in einem 100 ml-Meßkolben mit 25 ml Standard-Titansulfatlösung und 5 ml 10%igem Wasserstoffperoxyd versetzt. Man mischt, läßt ½ Stunde lang stehen, verdünnt zur Marke und mißt die durch das Fluor-Ion bewirkte Verminderung der Farbintensität der Titanperoxyd-Lösung mit dem Photometer. Die Analysenergebnisse stimmen nach Angabe der Autoren mit den durch die schwieriger auszuführende Titration mit Thoriumnitrat-Lösung erhaltenen Werten befriedigend überein (vgl. auch S. 419).

Bestimmung von Kieselfluorwasserstoffsäure neben Flußsäure. Kleine Mengen Kieselfluorwasserstoffsäure in Flußsäure können nach G. N. Cade[4] auf Grund der Farbreaktion mit Molybdat colorimetrisch bestimmt werden. Kieselfluorwasserstoffsäure gibt ebenso wie Kieselsäure mit Ammoniummolybdat das gelb gefärbte Silicomolybdat. Man entfernt zunächst den Hauptteil der Flußsäure durch Verdampfen in Gegenwart von Natriumchlorid, überführt den verbleibenden Rest in Fluorborsäure, fügt Ammoniummolybdat zu und photometriert.

Arbeitsvorschrift: Zur Aufstellung der Eichkurve mischt man in jedem von fünf 50 ml-Meßkolben 15 ml Wasser, 10 ml 2%ige Natriumchloridlösung, ein bekanntes Volumen (0,20 bis 5,00 ml) der Standardlösung von Kieselfluorwasserstoffsäure, ferner 10 ml gesättigter Borsäurelösung, 2 ml 5 n Schwefelsäure und 5 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung. Man füllt jeden Kolben mit Wasser zur Marke auf, läßt 10 min stehen und photometriert. Die Standardlösung von Kieselfluorwasserstoffsäure wird durch Mischen von 0,3 ml 30%iger H_2SiF_6-Lösung mit 100 ml Wasser erhalten. Zur Gehaltsbestimmung löst man 2 g KCl in 25 ml der Lösung, gibt 25 ml Äthylalkohol und 5 Tropfen Methylrot-Indikator zu und titriert mit 0,1 n Alkalilauge. Die Lösung soll möglichst bald nach der Herstellung verwendet werden.

---

[1] Nach Rinck, E. (Bull. Soc. chim. France [5], **51**, 305 (1948)) soll man das Eindampfen der Fluoridlösungen möglichst vermeiden, da beim Eindampfen aus bisher nicht bekannten Gründen merkliche Verluste an Fluor entstehen.

[2] Vgl. z. B. Dahle, D.: J. Assoc. Official Agr. Chem. **21**, 435 (1938); durch Chem. Abstr. **32**, 8604 (1938).

[3] Analyst **71**, 171 (1946); durch Chem. Abstr. **40**, 3696 (1946).

[4] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 372 (1945).

Von der zu untersuchenden Probe werden 1 bis 5 g in 10 ml 20%iger NaCl-Lösung eingetragen. Man verdampft in der Platinschale im Dampfbad zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 15 ml Wasser auf, versetzt mit 10 ml gesättigter Borsäurelösung, überträgt in einen 50 ml-Meßkolben (wenn trüb nach Filtration) und verfährt weiter wie bei Aufnahme der Eichkurve. Das Abwägen der Probe und das Überführen derselben in die Platinschale sind in der Arbeit genau beschrieben.

Zur Kompensation des SiO_2-Gehaltes der Reagenzien sind Blindproben notwendig. Man verwendet dazu eine Flußsäure, die wenig Kieselfluorwasserstoffsäure enthält, macht eine Bestimmung mit 1 g, eine zweite mit 5 bis 7 g dieser Flußsäure und extrapoliert auf Null Gramm.

Das Verfahren gestattet die Bestimmung von 0,005% bis 0,30% H_2SiF_6 in Flußsäure mit einem durchschnittlichen Fehler von 0,003%. 5 mg Eisen stören nicht. Ein so hoher Eisengehalt kommt in 1 bis 5 g Handels-Flußsäure praktisch nicht vor. A. Kurtenacker.

Die Bestimmung des Chlorwasserstoffs in Gegenwart von Chlor behandeln H. N. Barham und T. R. Thomson[1]. Das Prinzip dieser Schnellmethode beruht auf der Tatsache, daß das Chlor aus verdünnten und an HCl 0,008 n-Lösungen binnen 15 Minuten fast völlig weggekocht und die HCl nach Abkühlung der Proben direkt mit Alkali gegen Phenolphthalein bestimmt werden kann. Das Wegkochen erfolgt in einem Erlenmeyer-Kolben mit Schliff, der einen Rohransatz trägt, in dem sich im oberen Drittel eine Öffnung zum Entweichen des Chlors befindet. In das Aufsatzrohr wird der abnehmbare (Kaltfinger-)Kühler eingeschoben, der genügend Zwischenraum zum Entweichen des Chlors läßt. Im Bereich von 1,0 n bis 0,008 n Cl_2 ist der Blindwert konstant und beträgt im Mittel 0,0007 Mole HCl je Liter. Es wird vorgeschlagen, soviel an Standard-HCl-Lösung zuzufügen, daß die Gesamtkonzentration vor der Chlorentfernung größer als 0,1 n wird.

H. Freytag.

Neue Verfahren zur jodometrischen Mikrobestimmung von Jodid- bzw. Bromid-Ion beschreibt E. Schulek[2]. Jodid-Ion wird in neutraler Lösung zu Jodat oxydiert, der Überschuß des hierzu nötigen Chlors wird als ClCN beseitigt, wobei das Reaktionsgemisch nicht zu sauer werden darf. Bromid stört. Es wird durch frisch bereitete Hypobromit-Lösung entfernt, dessen Überschuß man mit Phenol bindet. Spuren Jodide können auf diese Art in Chloriden ermittelt werden. Die Erfassung der Bromide (in Abwesenheit störender Jodide) erfolgt durch Versetzen ihrer neutralen Lösung mit Chlorwasser bis zur strohgelben Farbe. Durch KCN wird das entstandene Brom in BrCN übergeführt, während das überschüssige Chlor teils als Chlorid, teils als ClCN gebunden wird. Das Bromcyanid wird jodometrisch gemessen. So ist der Bromgehalt von Kochsalz bestimmbar. Geringe Mengen vorhandener Jodid-Ionen sind nach anderer Methode zu ermitteln und in Abzug zu bringen oder man isoliert Brom als BrCl und bestimmt es als BrCN.

---

[1] Analytic. Chemistry **20**, 60 (1948).
[2] Analyt. Chim. Acta **2**, 74 (1948).

1. *Jodometrisches Mikroverfahren zur Jodidbestimmung nach dem Chlorverfahren.* Die Bestimmungen werden in Kolben mit Schliffstopfen vorgenommen.

Reagenzien: Gesättigtes, weniger als 4–5 Tage altes Chlorwasser (**I**), täglich frisch zu bereitende 5%ige KCN-Lösung (**II**), 10%ige Salzsäure (**III**), 1%ige Stärkelösung (**IV**), 20%ige KJ-Lösung (**V**), eine täglich frisch bereitete 0,002 bzw. 0,001 n Natriumthiosulfat-Lösung (**VI**).

1 bis 10 γ Jodid: Gesamtvolumen 2–3 ml. Die gegen Methylrot neutralisierte Lösung wird in Abwesenheit von Fe, Mn, Br usw., die stören, mit 2–5 Tropfen (Tr.) **I** versetzt, nach 5 Minuten werden 2 Tr. **II** zugefügt; es wird gut durchgeschüttelt, das Gemisch mit 5 Tr. **III** angesäuert, 1 Tr. **IV**, dann 3 Tr. **V** zugegeben und nach Abkühlung auf 0° C mit 0,001 n (oder 0,0005 n) **VI** titriert. 1 ml **VI** entspricht 21,15 γ J_2. — 10 bis 150 γ Jodid: Gesamtvolumen 8–10 ml. Die Tropfenzahl ist vermehrt: 6–10 Tr. **I**, 3–5 Tr. **II**, 8–10 Tr. **III**, 1 Tr. **IV**, 3 Tr. **V**. Titration mit 0,002 n **VI**. Blindversuche sind erforderlich.

Genauigkeit: ± 1%. Die Methode versagt in Gegenwart von Bromiden.

2. *Jodidbestimmung nach dem Hypobromitverfahren.*

Reagenzien: 20 ml 5%ige Natronlauge mit 10 ml frischem gesättigten Bromwasser versetzt (**VII**). Haltbarkeit: 4–5 Stunden. 5%ige Phenollösung (**VIII**), sonst wie vor **III**, **IV**, **V** und **VI**. 1 bis 10 γ Jodid: Gesamtvolumen 3–5 ml; die neutrale Lösung wird mit 3–4 Tr. **VII** versetzt, nach 15 Minuten fügt man in einem Guß 0,5 ml **VIII** zur Entfernung des Hypobromits zu. Kölbcheninhalt ist durchzuschütteln. Ansäuerung mit 5 Tr. **III**, dann werden 1 Tr. **IV** und 3 Tr. **V** zugefügt und nach 5 Minuten wird mit 0,001 n **VI** titriert.

10 bis 150 γ Jodid: Gesamtvolumen: 8–10 ml. 10–12 Tr. **VII**, 1 ml **VIII**, 10–12 Tr. **III**, 1 Tr. **IV**, 3 Tr. **V** und Titration mit 0,002 n **VI**.

Genauigkeit: ±1%. Blindversuche. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung des Jodgehaltes von Alkalibromiden.

3. *Jodometrische Mikroverfahren zur Bestimmung von Bromid-Ion.* – Reagenzien wie beim Chlorverfahren.

1,5 bis 20 γ Bromid: Gesamtvolumen 3–5 ml neutraler Lösung. Die Lösung wird mit 2–3 Tr. **I** versetzt, geschüttelt; dann Zugabe von 1 Tr. **II** und 2–3maliges Umschütteln, weiterer Zusatz von 4–5 Tr. **III**, 2 Tr. **V** und 1 Tr. **IV**. Nach 10 Minuten langsame Titration mit 0,001 n (oder 0,0005 n) **VI**, da die Reaktion zwischen KJ und BrCN typische Zeitreaktion ist. Unterwerte erhält man, wenn die KCN-Lösung infolge Hydrolyse ammoniakhaltig geworden ist, da die Reaktion zwischen Brom und Ammoniak viel schneller als die zwischen BrCl und KCN verläuft[1]. 1 ml 0,001 n **VI** entspricht 39,96 γ Br_2. – Genauigkeit: Im Bereich 1,5 bis 3,5 γ: —9%.

20 bis 250 γ Bromid: Gesamtvolumen 8–10 ml, versetzt mit 8–15 Tr. **I**, 4–8 Tr. **II**, 10–15 Tr. **III**, 3–4 Tr. **V**, 2 Tr. **IV** und Titration mit 0,002 n **VI**.

Genauigkeit im Bereich 16–240 γ: ± 1%. Das Verfahren ist in Gegenwart von Jodid unbrauchbar.

4. *Bestimmung geringer Jodid- und Bromidmengen nebeneinander.* Voraussetzung ist, daß die Menge der Jodide 10–150 und die der Bromide 16–240 γ nicht überschreitet. Zunächst ermittelt man Jodide und Bromide nach dem

[1] Price, C. und Mitarb: J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1643 (1947).

Chlorverfahren, dann die Jodidmenge nach dem Hypobromitverfahren. Die Menge Bromid ergibt sich aus der Differenz. Die Werte sind recht brauchbar. Sie weichen nur —0,3 bis —1,4% vom Sollwert ab. H. Freytag.

Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Rhenium neben ebensolchen von Molybdän fällen A. D. Melaven und K. B. Whetsel[1] zunächst das Molybdän aus 4 bis 7 n schwefelsaurer Lösung bei etwa 0° durch Zusatz von 25%iger alkoholischer α-Benzoinoximlösung. Im Filtrat davon wird durch Zusatz von 20%iger Kaliumthiocyanatlösung und 20%iger Zinn (II)-chloridlösung ein tief rot gefärbtes Komplexsalz erzeugt[2], dessen Färbung spektrophotometrisch gemessen wird. Der Rheniumkomplex hat eine ähnliche Färbung wie der entsprechende Molybdänkomplex. Die für die Bestimmung geeigneten Mengen betragen 0 bis 0,9 mg Rhenium in Gegenwart von bis zu 1 mg Molybdän in 100 ml Lösung. Lösungen, welche mehr als 0,9 mg Rhenium in 100 ml enthalten, folgen dem Beerschen Gesetz nicht mehr, und bei Anwesenheit von mehr als 1 mg Molybdän werden merkliche Mengen von Rhenium vom Molybdän-Benzoinoximniederschlag adsorbiert. Die Methode ist nur anwendbar nach vorheriger Abtrennung des Rheniums von der Hauptmenge des Molybdäns etwa durch Wasserdampfdestillation. A. Eichler.

Stahl und Eisen. *Bestimmung von Sauerstoff.* Zur Durchführung des Vakuumextraktions-Verfahrens empfahlen L. Alexander, W. M. Murray und S. E. Q. Ashley[3] den in Abb. 1 schematisch dargestellten, verhältnismäßig einfachen Apparat. G ist der Graphittiegel, in welchem die Probe geschmolzen und das Oxyd reduziert wird. Der Tiegel ist lose in Graphitpulver O gebettet. Das Pulver isoliert den Tiegel gleichzeitig thermisch gegen die wassergekühlte Quarzröhre Q. Die wassergekühlte Kupferspirale N liefert das Hochfrequenzfeld für die Induktionsheizung des Tiegels. Auf das Quarzrohr ist der Kopf H aus unmagnetischem Stahl aufgesetzt und mit einem vakuumdichten Zement (Cenco Sealstix cement) befestigt. M ist die Einwurfröhre aus Pyrexglas mit einer Anzahl von Seitenarmen. Bei Anwendung von 8 Armen können 30 Proben untergebracht werden, die man mit einem genügend starken Magneten in den Trichter des Graphittiegels einführen kann. Durch das Fenster W aus Pyrexglas kann man das Einführen der Probe und auch den folgenden Schmelzvorgang beobachten. Ebenso kann durch das Fenster die Temperatur des Tiegels mit Hilfe eines optischen Pyrometers festgestellt werden. Alle Verbindungen zwischen Glas und Metall sind mit dem oben erwähnten Zement gedichtet.

Die aus der geschmolzenen Stahlprobe entwickelten Gase werden durch die zweistufige Quecksilber-Diffusionspumpe P_2 extrahiert. Der zur Analyse der extrahierten Gase dienende Apparatteil besteht aus den Sammelbehältern V_1 und V_2 mit 5000 bzw. 500 ml Fassungsraum, der Quecksilber-

[1] Analytic. Chemistry **20**, 1209 (1948).
[2] Geilmann, W., F. W. Wrigge u. F. Weibke: Z. anorg. Chem. **208**, 217 (1932).
[3] Analytic. Chemistry **19**, 417 (1947).

Diffusionspumpe P_2, der mit CuO beschickten Verbrennungsröhre E, dem McLeod-Manometer M_1 und den zugehörigen Verbindungsröhren aus Pyrexglas von 11 mm innerem Durchmesser, sowie den vakuumdichten Hähnen S_1 bis S_5. Das zur Füllung der Verbrennungsröhre E dienende fein verteilte, daher sehr wirksame Kupferoxyd wird hergestellt, indem man

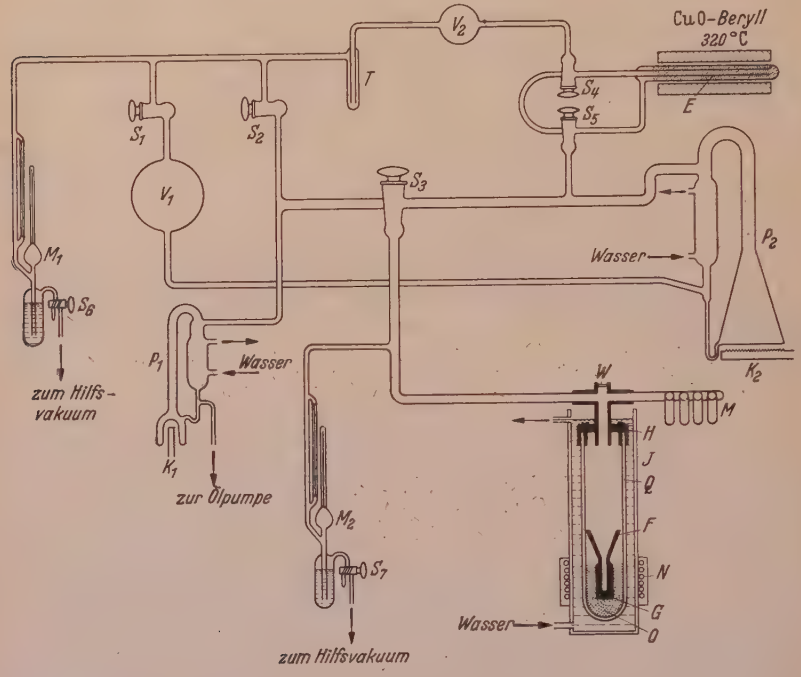


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung von Sauerstoff nach Alexander, Murray und Ashley.

poröse Beryllstückchen mit $Cu(NO_3)_2$-Lösung tränkt, trocknet und schließlich auf etwa 450° bis zur Entfernung der Stickoxyde erhitzt. Das McLeod-Manometer M_2 dient zur Druckmessung der extrahierten Gase und damit zu ihrer Mengenbestimmung. Das Manometer muß also genau kalibriert sein. Mit dem McLeod-Manometer M_2 wird nur der Druck in dem Glührohr Q kontrolliert. Genaue Kalibrierung ist hier nicht notwendig.

Zur Analyse werden die Gase mittels der Quecksilber-Diffusionspumpe in den Raum zwischen P_2 und S_4 befördert, der V_1, S_1, T und V_2 einschließt. Das Gesamtvolumen dieses Raumes (ungefähr 7000 ml) wird mittels des McLeod-Manometers M_1 genau kalibriert. Bei der Analyse wird der Gesamtdruck p_1 der Gase in diesem Raum festgestellt. Hierauf läßt man die Gase mit Hilfe von P_2 25 min lang durch das Verbrennungsrohr E zirkulieren. Währenddessen wird das Gefäß T mit Trockeneis-Aceton gekühlt, um den Wasserdampf auszufrieren, der durch Oxydation des Wasserstoffgehaltes der Probe entstanden ist. Hierauf schließt man S_1, wodurch P_2 den nicht kondensierten Anteil der Gase (Kohlendioxyd + Stickstoff) automatisch aus dem Raum S_1 bis S_4 nach V_1 bringt. Man schließt nun S_4 und S_5, entfernt das

Kältebad von T und öffnet S_4. Die Quecksilberpumpe P_1 kann nun den Wasserdampf aus der Apparatur entfernen. Nachdem dies geschehen ist, wird S_2 wieder geschlossen, S_1 geöffnet; die nicht kondensierten Gase füllen nun wieder den großen kalibrierten Raum zwischen P_2 und S_4 aus. Man mißt ihren Druck p_2 und kann aus der Druckdifferenz p_1–p_2 die Menge Wasserdampf und daraus den Wasserstoffgehalt der Probe berechnen. Jetzt wird T in flüssige Luft getaucht, wodurch CO_2 quantitativ kondensiert wird. Der nicht kondensierte Anteil der Gase wird in der beschriebenen Weise nach V_1 befördert. Man entfernt das Kältebad, läßt das Kohlendioxyd in dem kleinen kalibrierten Raum zwischen S_1 und S_4 expandieren, mißt den Druck und berechnet daraus den Sauerstoffgehalt der Probe. Nachdem nan CO_2 mittels P_1 aus der Apparatur entfernt hat, läßt man das Restgas den großen kalibrierten Raum zwischen P_2 und S_4 ausfüllen, mißt den Druck und berechnet daraus den Stickstoffgehalt der Probe. Die gesamte Analyse dauert 75–95 min. Die Resultate stimmen nach Angabe der Autoren untereinander und mit den nach Standardmethoden erhaltenen Werten sehr befriedigend überein.

G. Derge[1] beschreibt ein in 10 Minuten ausführbares Schnellverfahren zur Bestimmung des Sauerstoffs im Stahl nach dem Vakuumschmelzverfahren.

Bei einem von N. Vigna[2] vorgeschlagenen Verfahren wird die mit Kohlenstoff gemischte Probe einige Minuten lang in reinem Stickstoff auf 1200° erhitzt. Das entwickelte Gas wird volumetrisch bestimmt.

G. Naeser[3] verwendet eine ähnliche Arbeitsweise zur Sauerstoffbestimmung in Eisenpulvern. Die Probe wird im Kohletiegel (4, Abb. 2) auf 1300°

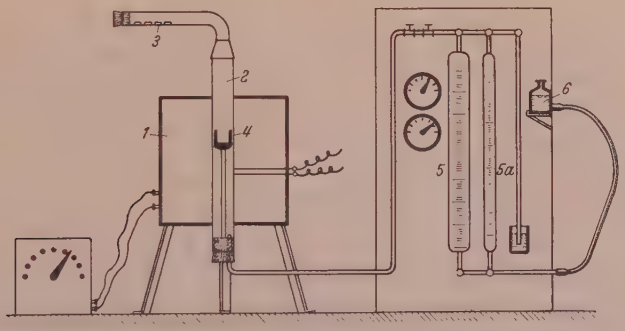


Abb. 2. Sauerstoffbestimmungs-Apparat nach Naeser.

erhitzt, der Sauerstoff entweicht quantitativ als CO, verdrängt dabei eine entsprechende Menge Stickstoff, dessen Volumen gemessen wird. Die Temperatur des Stickstoffs muß dabei nicht bekannt sein, es muß auch nicht im ganzen System die gleiche Temperatur herrschen, es muß nur ein stationärer Wärmezustand eingetreten sein.

---

[1] Amer. Inst. Mining Met. Engrs., Techn. Publ. Nr. 1544; US-Pat. 2336075 (1943); durch Chem. Abstr. **38**, 2902 (1944).

[2] Helv. Chim. Acta **29**, 1667 (1946); durch Chem. Abstr. **41**, 2349 (1947).

[3] Stahl u. Eisen **69**, 19 (1949).

Man füllt den Apparat (Abb. 2) mit reinem Stickstoff, heizt den Ofen (1) auf 1300° an und stellt das Niveaugefäß auf Null. Dann wird eine Probe (3) mit dem Magneten eingeworfen. Das Eisenpulver befindet sich in einer Zinnhülle oder in einer Eisenhülle, die man durch Glühen in Wasserstoff-Atmosphäre gereinigt hat. Unmittelbar nach Einwurf der Probe tritt starke Gasentwicklung ein; ein Druckanstieg wird durch Senken des Niveaurohrs (6) vermieden. Nach 10 min ist die Gasentwicklung im allgemeinen beendet und man kann an der Bürette (5 oder 5a) das Gasvolumen ablesen.

Beim Vergleich des Verfahrens mit dem Heißextraktionsverfahren ergab sich ein mittlerer Fehler von $\pm$ 2,3 % der Sauerstoffmenge. Da ein großer Teil der Abweichungen auf Inhomogenitäten des Materials zurückzuführen ist, kann die Genauigkeit der Methode auf etwa $\pm$ 1,5 % geschätzt werden. Die Analysendauer beträgt 10–20 min. Der in Form der Oxyde von Al, Li, Ti vorliegende Sauerstoff wird nicht erfaßt.

A. Gotta[1] modifizierte das Verfahren zur Bestimmung des Gesamtsauerstoffs von N. Gray und M. C. Sanders[2]. Der zu untersuchende Stahl wird mit *Aluminium* in einem einfachen, mit Silitstäben geheizten Röhrenofen auf 1200 bis 1300° erhitzt. Aluminium diffundiert in den Stahl ein, führt den Sauerstoff in Al_3O_2 über, das man schließlich zur Wägung bringt.

E. Taylor-Austin[3] wandelt das Aluminium-Reduktionsverfahren derart ab, daß es sich auch zur Bestimmung des Gesamtsauerstoffs in Roheisen eignet, ohne daß der Siliciumgehalt des Materials stört.

L. I. Masslennikowa[4] schlägt eine Vereinfachung der von F. W. Scott[5] ausgearbeiteten *elektrolytischen Methode zur Bestimmung von nichtmetallischen Einschlüssen im Stahl* vor. Bei dieser Methode dient eine Magnesiumjodidlösung, die etwas freies Jod enthält, als Elektrolyt. Die im Rückstand verbliebenen metallischen Eisenteilchen werden mit alkoholischer Jodlösung herausgelöst. Masslennikowa verwendet an Stelle dieser Jodlösung bei Kohlenstoffstählen eine 4%ige Lösung von Kaliumpermanganat in 2–3%iger Schwefelsäure, bei legierten Stählen eine solche in 4–5%iger Schwefelsäure. Der sich bildende Mangan(IV)-oxydniederschlag wird durch Natriumnitrit entfernt.

N. F. Leve und A. B. Gurevich[6] beschreiben ein Verfahren zur Bestimmung von Mangan- und Eisensulfid im Rückstand des elektrolytischen Trennungsverfahrens.

E. Taylor-Austin[7] gibt folgendes Verfahren zur Analyse der mit wäßriger *Jodlösung isolierten oxydischen Einschlüsse in Roheisen* an:

---

[1] Arch. Eisenhüttenw. **17**, 53 (1943); durch Chem. Zbl. **115** II, 455 (1944).

[2] J. Iron Inst. **137**, 348 (1938); Iron Steel Inst. special Rep. Nr. **25**, 103 (1939); vgl. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Eisen, Teil F, Abt. I, S. 103; vgl. auch diese Z. **126**, 386 (1944).

[3] Foundry Trade J. **64**, 317 (1941); durch Chem. Zbl. **114** I, 308 (1943).

[4] Betriebslab. (USSR) **10**, 300 (1941); durch Chem. Zbl. **113** II, 1041 (1942).

[5] Ind. eng. Chem. Analyt. Edit. **4**, 121 (1932); vgl. diese Z. **118**, 430 (1939/40).

[6] Betriebslab. **11**, Nr. 1, 11 (1945); durch Chem. Abstr. **39**, 4021 (1945).

[7] Foundry Trade J. **64**, 294 (1941); durch Chem. Zbl. **114** I, 308 (1943).

Eisen, Titan, Vanadin und Zirkon werden mit Kupferron gefällt. Der Niederschlag wird nach dem Veraschen durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen, worauf man die einzelnen Elemente in der Lösung der Schmelze colorimetrisch bestimmt. Der Kupferronüberschuß im Filtrat wird mit Schwefelsäure und Salpetersäure zerstört, und in der sich ergebenden Lösung bestimmt man Mangan nach der Perjodatmethode, Aluminium nach der Aurintricarboxylatmethode und Phosphor nach der Ammoniummolybdat-Zinn(II)-chloridmethode colorimetrisch. Nach den Versuchen des Verfassers kann nicht verhindert werden, daß Manganoxyd bei Behandlung mit der wäßrigen Jod-Jodkaliumlösung mit in Lösung geht. Eisencarbid, Eisenphosphid, Mangansulfid und Titancarbid stören nicht. Das Verfahren eignet sich für die Bestimmung von Oxydeinschlüssen in allen nicht legierten Roheisensorten, wobei man für Kieselsäure, Eisenoxyd und für als Silicat vorliegendes Manganoxyd und Aluminiumoxyd einwandfreie Werte erhält.

B. Rogers[1] verwendet das vorstehende Analysenverfahren mit geringen Abänderungen zur Untersuchung des Oxydrückstandes, der bei Behandlung von Stahl mit alkoholischer Jodlösung erhalten wird.

Man glüht zunächst die gesamten oxydischen Einschlüsse in einem Platintiegel und wägt auf einer Halbmikrowaage. Hierauf schmelzt man mit Kaliumbisulfat, nimmt die Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure auf und filtriert von der ungelöst gebliebenen Kieselsäure ab. Diese wird wie üblich geglüht, gewogen und mit Flußsäure auf Reinheit geprüft. Der verbleibende Rückstand wird wieder mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen und die Schmelze wird mit verdünnter Schwefelsäure gelöst. In den vereinigten Lösungen trennt man Eisen und Titan von den anderen Stoffen mit Kupferron, glüht den ausgewaschenen Kupferronniederschlag und schmelzt ihn wieder mit Kaliumbisulfat. In der Lösung der Schmelze wird Titan colorimetrisch mit Wasserstoffperoxyd bestimmt, Eisen wird mit Dichromat unter Verwendung von Diphenylamin als Indikator titriert. Das Filtrat des Kupferronniederschlages wird zur Zerstörung des Kupferronüberschusses mit Schwefelsäure und etwas Salpetersäure behandelt. In aliquoten Teilen der Lösung bestimmt man Mangan und Chrom colorimetrisch nach Überführen in Permanganat bzw. Dichromat. Aluminium wird zunächst mit Ammoniak als Hydroxyd abgeschieden. Der abfiltrierte und gewaschene Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und das Aluminium in der Lösung colorimetrisch bestimmt. Die Phosphorbestimmung schließlich erfolgt durch Titration des Phosphormolybdatniederschlages mit Lauge.

S. I. Alissanowa[2] schlägt eine mikroskopische Auszählmethode zur Bestimmung der nichtmetallischen *Oxyd-* und *Sulfid-Einschlüsse im Stahl* vor. Der zu prüfende Block von etwa 1000 kg Gewicht wird zu einer Stange von 10 cm Kantenlänge verformt. Aus dieser wird ein Stempel von 20 mm Dicke herausgeschnitten, auf dem ein Mikroschliff hergestellt wird, der also Rand, Zwischenteil und Zentrum des Formstückes umfaßt. Auf dem Schliff werden zunächst mit unbewaffneten Auge alle Einschlüsse durch Nadeln markiert. Dann werden unter dem Mikroskop 15 über die ganze Fläche verteilte Felder betrachtet. Nach Auszählung und darauf folgender Messung des Gesichtsfeldes des Mikroskopes kann die Menge der oxydischen und sulfidischen Einschlüsse berechnet werden.

[1] Metallurgia **34**, 163 (1946); durch Chem. Abstr. **40**, 6363 (1946).

[2] Betriebslab. (USSR) **10**, 521 (1941); durch Chem. Zbl. **113** II, 2932 (1942); vgl. auch Alissanowa, S. I., u. N. I. Popowa: Betriebslab. **10**, 546 (1941); Chem. Zbl. **113** II, 2933 (1942).

Die Bestimmung von *Rost in Gegenwart von Stahl* gelingt F. Giballo[1], indem man den Stahl 1 Stunde lang bei 20° mit einer Lösung behandelt, die 100 g Kaliumtartrat und 300 ml 30%iger Kalilauge im Liter enthält. Der Rost (hydratisiertes Eisenoxyd) löst sich, von dem Stahl wird unter den Versuchsbedingungen 0,1 mg in 100 ml Lösung aufgenommen. Man bestimmt den Eisengehalt der filtrierten Lösung colorimetrisch, oder, wenn größere Eisenmengen zugegen sind, maßanalytisch nach Zerstören des Tartrats durch Glühen.

Wasserstoff. G. Derge, W. Poifer und J. H. Richards[2] geben ein Schnellverfahren zur Bestimmung des im Stahl okkludierten Wasserstoffs an. Die Probe wird im Vakuum bei etwa 1500° durchgeschmolzen, der frei gewordene Wasserstoff wird mit Kupferoxyd verbrannt und der entstandene Wasserdampf manometrisch bestimmt. Bei einer völlig durchgeschmolzenen Stahlprobe genügt eine Entgasungszeit von 30 Minuten. Um den Einfluß der außer Wasserstoff in dem Stahl vorhandenen Gase auszuschalten, sind Blindproben erforderlich.

Tak-Ho-Sun, F. Willems und W. Geller[3] verglichen drei Verfahren der Wasserstoffbestimmung im Stahl und zwar: 1. das Heißextraktionsverfahren fester Proben bei 1100°; 2. das Heißextraktionsverfahren bei 1650° im Kohlespiralofen und 3. das Extraktionsverfahren mit Zinnzusatz bei 1150° im Quarzrohr. Die gefundene Wasserstoffmenge nimmt in der angegebenen Reihenfolge der Bestimmungsverfahren zu. Die Verfahren 1 und 2 sind praktisch gleichwertig, Verfahren 3 kann vorläufig als die zuverlässigste Methode angesehen werden. Der Aufwand an Zeit und Apparatur ist aber bei diesem Verfahren sehr groß, weshalb man sich vielfach mit dem ungenaueren Verfahren 2 begnügt, das viel weniger Zeit erfordert und außerdem die gleichzeitige Bestimmung des Sauerstoffs gestattet. Der Wasserstoff tritt im Stahl in zwei Formen auf. Ein Teil wird bei der Heißextraktion bereits bei 400° entfernt (es wird eine Extraktionstemperatur von 600° empfohlen), der zweite Teil wird bei 1100° entwickelt.

V. I. Yavoiskii[4] unterscheidet nicht nur zwei, sondern drei Arten des Wasserstoffgehaltes von Stahl und war: a) den im Vakuum bei 150 bis 200° frei werdenden Wasserstoff, der hauptsächlich den molekularen Wasserstoff darstellt, der in den Poren des Stahls enthalten und an der Oberfläche adsorbiert ist. Er wird aus dem Druckanstieg beim Erhitzen im Vakuum bestimmt. b) Den im Stahl gelösten Wasserstoff, der bei 900 bis 1000° oxydiert wird und c) den Wasserstoff, der bei einer Temperatur nahe bei oder über dem Schmelzpunkt des Stahles oxydiert wird. Es ist der Wasserstoff, der bei 900 bis 1000° aus dem Inneren der Probe freigesetzt wird und der chemisch gebundene Wasserstoff. Die Wasserstoffteile b und c werden als Wasserdampf durch Auffangen in Phosphorpentoxyd

---

[1] Iron Age **157**, Nr. 16, 58 (1946); durch Chem. Abstr. **40**, 3366 (1946).

[2] Blast Furnace Steel Plant **36**, 343, 355, 362 (1948); durch Chem. Zbl. (Akad. Verl.) **119**, II, 525 (1948).

[3] Arch. Eisenhüttenw. **17**, 207 (1944); durch Chem. Zbl. **115** II, 984 (1944).

[4] Betriebslab. (USSR) **11**, 406 (1945); durch Chem. Abstr. **40**, 3365 (1946).

bestimmt und zwar ergibt sich c nach vollständiger Oxydation des Stahls. Das Bestimmungsverfahren eignet sich nur für Stähle mit niedrigem Kohlenstoffgehalt.

S. S. Nosyreva und G. I. Chufarov[1] beschreiben eine Modifikation des Apparates von W. C. Newell[2] zur Bestimmung des Wasserstoffs im Stahl. Die im Vakuum bei etwa 600° entwickelten Gase werden durch ein mit Aktivkohle gefülltes Absorptionsgefäß geleitet, das in flüssigem Stickstoff oder Sauerstoff gekühlt wird. Alle Verunreinigungen des Wasserstoffs werden hier zurückgehalten. Der reine Wasserstoff wird in kalibrierte Glaskugeln übergeführt, seine Menge ergibt sich durch Messung des Gasdruckes. Der Wasserstoff entweicht aus dem Stahl bei 600° zunächst rasch, nach 15 bis 20 min langsamer, bis schließlich nach 1 bis 2 Stunden kein Wasserstoff mehr entwickelt wird.

J. G. Thompson[3] zieht das Vakuumextraktionsverfahren bei 800° für die Bestimmung kleiner Wasserstoffmengen der Vakuumschmelzmethode vor, weil das erste Verfahren genauer und rascher auszuführen ist.

Weitere Untersuchungen über die Bestimmung des Wasserstoffs im Stahl nach dem Vakuumextraktionsverfahren, dem Zinnverfahren, dem Verbrennungsverfahren usw. findet man bei R. M. Scafe; J. J. Naughton; C. B. Post und D. C. Schoffstall; J. G. Mravec; G. A. Moore[4]; J. E. Wells und K. C. Barraclough[5].

Stickstoff. Bei der Bestimmung des Stickstoffs im Stahl nach dem Lösungsverfahren macht die Destillation der kleinen Mengen Ammoniak in Anwesenheit großer Mengen Alkali und Eisenhydroxyd Schwierigkeiten. T. Somiya und Y. Nakamura[6] konstruierten hierfür eine eigene aus Hartglas bestehende Destillationsvorrichtung. Nach einem Patent der August Thyssen-Hütte AG.[7] wird das Ammoniak aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit mittels Wasserdampf in die Vorlage übergetrieben. Zur Überführung des Stickstoffs in Ammoniak löst man die Probe in heißer Schwefelsäure (D 1,2–1,3) unter Zusatz von Salzsäure, Flußsäure, Perchlorsäure oder Phosphorsäure. Der ungelöst gebliebene Teil wird durch Behandeln mit siedender Schwefelsäure unter Zusatz von K_2SO_4, Na_2SO_4 oder $CuSO_4$ in Lösung gebracht.

Zur Rücktitration des Säureüberschusses im Destillat empfiehlt Shizo Hirano[8] als Indikator ein Gemisch von 3 Teilen 0,1%iger Bromkresolgrünlösung und 1 Teil 0,2%iger Methylrotlösung. Der Mischindikator soll auch in Gegenwart von Kohlensäure richtige Werte liefern. Vergleichende Unter-

---

[1] Betriebslab. **11**, 1047 (1945); durch Chem. Abstr. **40**, 7063 (1946).

[2] Iron Steel Inst. special Rep. Nr. 25, 99 (1939).

[3] Trans. Amer. Inst. Mining Met. Engrs. **162**, 369 (1945); durch Chem. Abstr. **40**, 7064 (1946).

[4] Trans. Amer. Inst. Mining Met. Engrs. **162**, 375, 385, 390, 398, 404 (1945); durch Chem. Abstr. **40**, 7064 (1946).

[5] J. Iron Steel Inst. (London) **155**, 27 (1947); durch Chem. Abstr. **41**, 7305 (1947).

[6] J. Iron Steel Inst. Japan **26**, 43, 888 (1940); durch Chem. Zbl. **112**, II, 2847 (1941).

[7] DRP. 747 441 (1940); Belg. Pat. 445 444 (1942); Franz. Pat. 52 126 (1943); durch Chem. Zbl. **115**, II, 250 (1944); **116**, II, 151 (1945).

[8] J. Soc. Chem. Ind. Japan **44**, 32 B (1941); durch Chem. Zbl. **113**, I, 1284 (1942).

suchungen über die Eignung verschiedener Indikatoren und über die Anwendbarkeit der photometrischen Titration führten auch T. Somiya und Y. Nakamura[1] aus.

H. Kempf und K. Abresch[2] überprüften die vorliegenden Arbeiten über die Verwendung der Perchlorsäure bei der Stickstoffbestimmung im Stahl. Die Autoren kommen zu folgenden Arbeitsvorschriften:

1. *Unlegierte Stähle.* 3,5 g der zunderfreien Probe werden in 50 ml Perchlorsäure (1:1) kräftig erhitzt. Nach 2–5 min bringt man die Probe in den Destillierapparat, setzt 20 ml Weinsäurelösung (1:1), 100 ml stickstofffreie Natronlauge hinzu und destilliert das Ammoniak in 25 ml 0,005n Schwefelsäure. Die Rücktitration erfolgt mit 0,0125n Natronlauge unter Verwendung des Tashiro-Indikators[3].

2. *Legierte Stähle, Roheisen und Ferrolegierungen.* 1,75 g Probe werden in 60 ml Schwefelsäure (1+7) oder 50 ml Salzsäure (3+2) unter Erwärmen gelöst, dann setzt man 10 ml konz. Perchlorsäure und 10 ml stickstoffreie Phosphorsäure zu. In manchen Fällen, besonders bei Roheisen, kann man auch direkt in Mischsäure (140 ml Schwefelsäure, 180 ml Perchlorsäure und 180 ml Phosphorsäure auf 1 l) lösen. Dann raucht man ab, verdünnt mit 100 ml Wasser, gibt die Lösung in den Destillierapparat, setzt 10 ml Weinsäurelösung (1+1) und 130 ml Natronlauge (D 1,3) zu, destilliert und verfährt weiter wie oben. Blindproben sind erforderlich.

Die Analysengenauigkeit beträgt bei Gehalten von 0,001 bis 0,01 % Stickstoff ± 0,0008%, bei Gehalten von 0,011 bis 0,025% N ± 0,0008 bis 0,0015% und bei Gehalten von 0,026 bis 0,10% N ± 0,002%.

In früheren Arbeiten hatten H. Kempf und K. Abresch[4] festgestellt, daß die mit Schwefelsäure als Lösungsmittel erhaltenen Stickstoffwerte oft etwas höher liegen als die mit Salzsäure gewonnenen Zahlen. In einigen Fällen wurden Unterschiede von 0,002% N beobachtet. Neue Versuche[5] zeigten, daß auch in Ferromanganen beim Lösen in Salzsäure mitunter beträchtliche Minderwerte auftreten. Die Verluste rühren daher, daß bestimmte Ferromangansorten (mit Mangangehalten von etwa 16 bis 44 % und mehr als 1% Silicium) Stickstoffverbindungen enthalten, die beim Lösen der Proben in Salzsäure nicht in Ammoniak-Stickstoff übergehen, sondern gasförmig (elementar oder gebunden) entweichen. In verdünnter Schwefelsäure lösen sich diese Ferromangane ohne Verlust an Stickstoff. Stahleisen, Spiegeleisen sowie Ferromangane mit 70 bis 90 % Mangan zeigen beim Lösen in Salzsäure keinen Stickstoffverlust.

Bei der Untersuchung von schwerflüssigen Metallcarbiden bereitet die Auflösung des Materials Schwierigkeiten. Nach J. C. Redmond, Leona Gerst und W. O. Touhey[6] gelingt es, die Carbide durch vielstündiges Erhitzen mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure, Kaliumbisulfat und Selenoxychlorid oder Kupfer(I)-oxyd in Lösung zu bringen.

---

[1] J. Iron Steel Inst. Japan **26**, 43, 888 (1940); durch Chem. Zbl. **112**, II, 2847 (1941).
[2] Arch. Eisenhüttenw. **17**, 119 (1943); durch Chem. Zbl. **115**, II, 455 (1944).
[3] Vgl. diese Z. **114**, 278 (1938).
[4] Vgl. diese Z. **126**, 387 (1943).
[5] Kempf, H. u. K. Abresch: Arch. Eisenhüttenw. **19**, 17 (1948).
[6] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 24 (1946).

Die Probe muß zunächst in einem Mörser aus sehr hartem Material (zweckmäßig mit Motorantrieb) feinst gepulvert werden. Man versetzt 1 g des Pulvers in einem 250 ml-ERLENMEYER-Kolben mit 15 g Kaliumbisulfat, 30 ml konz. Schwefelsäure und 1 ml Selenoxychloridlösung (1,2%ige Lösung in konz. Schwefelsäure) und erwärmt auf einer Heizplatte, bis die Lösung gerade raucht. Auf die Öffnung des Kolbens wird ein kleines Becherglas gestülpt. Man kann auf diese Art viele Stunden lang erhitzen, ohne daß merkliche Verdampfung eintritt. Nach vollständiger Lösung kühlt man auf Raumtemperatur ab, fügt vorsichtig 50 ml 50%ige Weinsäurelösung und dann 75 ml Wasser (ammoniakfrei) zu und erwärmt, bis sich alle Salze gelöst haben. Hierauf macht man alkalisch und destilliert das Ammoniak wie üblich in vorgelegte 0,01 n Schwefelsäure, deren unverbrauchter Rest mit 0,01 n Natronlauge gegen Methylrot als Indikator zurücktitriert wird.

W. C. NEWLEE[1] empfiehlt, den beim Lösen des Stahls in Säure entstehenden Ammoniak-Stickstoff nicht überzudestillieren, sondern in der alkalisch gemachten, von den Metallhydroxyden abfiltrierten Lösung mit NESSLER-Reagens colorimetrisch zu bestimmen[2]. Zusatz von Kolloiden (Gummi arabicum) soll die mit NESSLER-Reagens erhaltene Farbe stabilisieren.

Den Einfluß der Wärmebehandlung auf die Stickstoffbestimmung in legierten Stählen haben G. HOLTHAUS und W. HOLTMANN[3] in Anlehnung an Beobachtungen von ISAO und MASARU[4] näher untersucht. Danach sind zu unterscheiden: a) Stickstoffverbindungen, die nach allen Wärmebehandlungen in Salzsäure löslich sind; hierzu gehören Mangan-, Nickel-, Molybdän-Aluminiumnitride und das Chromnitrid Cr_2N. b) Stickstoffverbindungen, die nach rascher Abkühlung der Proben von hohen Temperaturen durch Salzsäure gelöst werden, aber nach dem Anlassen unlöslich sind, wie Vanadinnitrid und das Chromnitrid CrN. c) Unabhängig von jeder Wärmebehandlung stets unlöslich ist z. B. Titannitrid.

I. A. KHRIZMAN und G. P. KORNEICHUK[5] verwenden das Reduktionsverfahren im Wasserstoffstrom. Bei 450 bis 500° ist die Überführung des Stickstoffs in Ammoniak in 2 bis 2,5 Stunden quantitativ. Das Ammoniak wird in vorgelegter titrierter Säure aufgefangen und maßanalytisch bestimmt. Die Analysenwerte stimmen mit den nach dem Schwefelsäure-Aufschlußverfahren erhaltenen Zahlen überein.

L. MOREAU und G. CHAUDRON[6] stellten fest, daß durch Ionenbeschießung von Eisen, das Stickstoff in Form fester Lösung und in chemischer Bindung enthält, bei normaler Temperatur ein Teil des Stickstoffs und der gesamte ebenfalls in fester Lösung befindliche Wasserstoff gasförmig frei werden. Eine weitere Menge Stickstoff kann aus dem Eisen durch Verdrängung mit Wasserstoff frei gemacht werden. Der restliche im Eisen enthaltene Stickstoff einschließlich des chemisch gebundenen kann durch Erhitzen im Va-

[1] J. Iron Steel Inst. (London), Advance copy, May 1945; durch Chem. Abstr. **39**, 3496 (1945).

[2] Ein gleichartiges Verfahren gaben GOTTA, A., u. H. SEEHOF [diese Z. **124**, 216 (1942)] an.

[3] Die Chemie **56**, 78 (1943).

[4] J. Iron Steel Inst. Japan **25**, 12 (1939).

[5] Betriebslab. (USSR) **10**, 576 (1941); durch Chem. Abstr. **39**, 5203 (1945).

[6] Mét. Corrosion-Usure **18**, 153 (1943); durch Chem. Zbl. **115**, II, 780 (1944).

kuum auf 900° praktisch vollständig bis auf einen Rest, der wiederum durch Wasserstoff verdrängt werden kann, entfernt werden. Es wird ein Apparat beschrieben, in dem nacheinander die angegebenen Reaktionen durchgeführt werden können. Das Verfahren erlaubt die analytische Unterscheidung des in fester Lösung befindlichen Stickstoffs von chemisch gebundenem Stickstoff.

Schwefel. Bei der *Entwicklungsmethode* zur Bestimmung des Schwefels empfiehlt A. H. da Silveira Feijo[1] die Anwendung von Bromwasserstoffsäure (D 1,47) an Stelle von Salzsäure[2].

C. Bordoni[3] fängt den bei der *Entwicklungsmethode* entweichenden Schwefelwasserstoff in einer Suspension von Kupfer(II)-hydroxyd auf (15 g $CuSO_4$ + 10 ml 0,2 n NaOH-Lösung + 30 ml H_2O). Die Flüssigkeit wird hierauf zum Sieden erhitzt, um die Verbindung 3 $Cu(OH)_2$.CuS zu zersetzen, worauf man den Überschuß an $Cu(OH)_2$ acidimetrisch bestimmt.

J. B. Fortune[4] führt die Schwefelbestimmung im Roheisen nach dem *Verbrennungsverfahren* folgendermaßen durch: Die Probe wird in einem raschen Sauerstoffstrom bei 1250 bis 1300° verbrannt. Man absorbiert die durch Baumwolle (nicht Glaswolle) filtrierten Gase in 40 ml 0,02 n $AgNO_3$-Lösung und titriert die frei gewordene Salpetersäure mit 0,005 n Natronlauge unter Verwendung von Methylrot als Indikator zurück. Die angegebene Menge Silbernitratlösung reicht bei Anwendung von 1 g Probe für Schwefelgehalte bis zu 0,1% S. Wenn mehr Schwefel zugegen ist, setzt man die Einwaage auf 0,3 g herab. Der Wirkungswert der Lauge wird zweckmäßig gegen Standardproben von Eisen eingestellt.

Nach J. T. Wilson und J. Bennett[5] verbrennt man 0,5 g Gußeisen unter Zuschlag von 0,1 g Zinn bei 1315° im Sauerstoffstrom (Gesamtverbrauch 2 Liter Sauerstoff). Als Absorptionsflüssigkeit für die durch Glaswolle filtrierten Gase dient eine neutrale Jodid-Jodatlösung, die man herstellt, indem man Lösungen von 5,0 g KJO_3, 50,0 g KJ und 0,50 g KOH mit Wasser zu einem Liter auffüllt und 200 ml dieser Stammlösung vor Gebrauch auf 2,5 Liter verdünnt. Man versetzt die Absorptionsflüssigkeit mit Stärke als Indikator und setzt die Verbrennung bis 5 min nach Auftreten der ersten Blaufärbung fort. Das frei gewordene Jod wird schließlich mit Thiosulfatlösung titriert.

R. Belcher und R. Postlethwaite[6] leiten das bei der Verbrennung der Probe entstandene Gas nach Filtration durch ausgeglühten Asbest in 50 ml 0,5%ige Wasserstoffperoxydlösung, die in einem 100 ml fassenden Zylinder untergebracht ist. Die entstandene Schwefelsäure wird mit 0,005 n

---

[1] Rev. quim. ind. (Rio de Janeiro) **12**, Nr. 138, 24, 28 (1943); durch Chem. Abstr. **38**, 2585 (1944).

[2] Bromwasserstoffsäure wurde schon früher von F. Nikolai (Chem. Ztg. **46**, 1025 [1922]) angewendet.

[3] Ann. chim. applicata **36**, 89 (1946); durch Chem. Abstr. **41**, 2349 (1947).

[4] J. Iron Steel Inst. (London), Advance copy, Nov. 1943, 16 S.; durch Chem. Abstr. **38**, 1182 (1944).

[5] Foundry **73**, 81, 218 (1945); durch Chem. Abstr. **39**, 1369 (1945).

[6] Analyst **68**, 305 (1943); durch Chem. Zbl. **115**, I, 1306 (1944).

$Na_2B_4O_7$-Lösung titriert. Als Indikator dient Bromkresolpurpuroder ein Gemisch von Methylrot und Methylenblau (0,125 g Methylrot + 0,083 g Methylenblau in 100 ml Alkohol).

G. Geuer[1] absorbiert die bei der Verbrennung des Stahls entstandenen Gase in gepufferter Bleiacetatlösung und bestimmt das ausfallende Bleisulfit im Colorimeter nach Lange nephelometrisch. Die Intensität der Trübung hängt vom p_H-Wert der Absorptionsflüssigkeit ab. Im p_H-Bereich 6,2 bis 7,0 stimmen die Werte hinreichend überein, nämlich bei einem Schwefelgehalt von etwa 0,05 % auf ungefähr ± 2% der vorhandenen Schwefelmenge. Lichtquelle des Colorimeters und Schichtdicke müssen immer gleichgehalten werden. Zur Beseitigung jeder Trübung müssen die Küvetten nach etwa 20 Bestimmungen mit Lauge gewaschen werden. Geuer empfiehlt besondere Küvetten mit Zuleitung und Abflußhahn, die bei Reihenuntersuchungen rasches Arbeiten gestatten. Der Zeitbedarf für eine Bestimmung beträgt einschließlich des Einwägens 5 min.

Die Absorptionslösung enthält in 5 Litern 2,5 g Bleiacetat, 10 ml n Essigsäure und 100 g Natriumacetat ($p_H = 6{,}5$).

Die Verbrennung wird im wesentlichen nach A. Gotta[2] ausgeführt. Die Verbrennungsgase werden zunächst in einem mit Watte gefüllten Glasrohr von mitgerissenem Eisenoxyd befreit und treten dann in die mit 100 ml Absorptionsflüssigkeit beschickte Küvette. Die Trübungsmessung erfolgt unmittelbar nach der Verbrennung.

H. Pohl[3] leitet die bei der Verbrennung im Marsofen bei 1300° entstehenden Gase in ein Gemisch von 50 ml 0,002%iger Fuchsinlösung und 20 ml frisch hergestellter 1%iger Natriumbicarbonat-Lösung, das sich in einem 100 ml-Meßkolben befindet. Nach der Verbrennung verdünnt man mit Wasser zur Marke und photometriert diese Lösung unmittelbar nachher im Langeschen lichtelektrischen Colorimeter mit Grünfilter. Aus der Farbschwächung kann unter Zuhilfenahme einer Eichkurve der Schwefelgehalt auf ± 0,002 % genau ermittelt werden.

Nach Versuchen von E. Leclerc[4] soll das Verbrennungsverfahren meist zu niedrige Werte liefern. Verfasser zieht aus diesem Grunde das Entwicklungsverfahren vor. Dieses hat auch den Vorteil, daß man hohe Einwaagen benutzen kann. Liegen schwer lösliche Proben vor, oder solche, die den Schwefel schwer abgeben, so fügt man der Lösungssäure zweckmäßig etwas festes Zinn(II)-chlorid zu. Dadurch wird die Bildung von Eisen(III)-chlorid und damit die Abscheidung von elementarem Schwefel vermieden.

Phosphor. Bei der üblichen *gravimetrischen Bestimmung* des Phosphors im Stahl stört Titan. Die Störung kann nach J. L. West[5] durch Zugabe von Flußsäure vermieden werden, deren Überschuß man mit Borsäure entfernt. Um Phosphor in hoch chromhaltigem Stahl zu bestimmen, löst man die

[1] Arch. Eisenhüttenw. **19**, 25 (1948).
[2] Diese Z. **112**, 7 (1938).
[3] Metallwirtsch., Metallwissensch., Metalltechn. **23**, 347 (1944); durch Chem. Zbl. **116**, I, 919 (1945).
[4] Mém. assoc. ing. école Liège **1943**, 130; durch Chem. Zbl. **115**, II, 781 (1944).
[5] Analyst **70**, 82 (1945); durch Chem. Abstr. **39**, 2266 (1945).

Probe in einem Gemisch von Königswasser und Perchlorsäure, dampft ab und röstet den Rückstand. Man nimmt ihn dann mit 40 ml konz. Salzsäure auf, kocht bis zur vollständigen Reduktion des Dichromats, fügt Wasser zu und filtriert. Hierauf fügt man 5 g NH_4Br zu, verdampft zur Pastenkonsistenz, versetzt mit 10 ml konz. Salpetersäure, erwärmt, bis das Brom entfernt ist, neutralisiert mit Ammoniak und säuert mit Salpetersäure schwach an. Unterdessen wird der vorher abfiltrierte säureunlösliche Rückstand (der Titanphosphat enthält) mit Flußsäure abgeraucht, um Kieselsäure zu entfernen. Man nimmt den Rückstand mit 2 ml Flußsäure und 1 ml Salpetersäure auf, vereinigt die Lösung mit der oben erhaltenen, versetzt mit Molybdatreagens und 1 g Borsäure und verfährt weiter wie üblich.

Nach J. B. Fortune[1] löst man 2 g Roheisen in einem Gemisch von 25 ml konz. Salpetersäure und 15 ml Salzsäure (D 1,16), verdampft die Lösung zur Trockne, erhitzt 20 min lang auf 300°, kühlt ab, versetzt mit 40 ml Salzsäure (1,16), kocht auf, verdünnt mit 20 ml Wasser und filtriert. Nach dem Auswaschen mit 5%iger Salzsäure versetzt man das Filtrat mit 5 g NH_4Br, engt auf 4 ml ein, erwärmt mit 10 ml konz. Salpetersäure, verdünnt, neutralisiert mit Ammoniak und fällt bei 80° mit 35 ml der üblichen sauren, ammoniumnitrathaltigen Ammoniummolybdatlösung. Man filtriert, wäscht den Niederschlag mit 2%iger Salpetersäure, löst ihn dann in Ammoniak, filtriert, erhitzt das Filtrat zum Sieden, säuert mit Salzsäure schwach an, fällt mit 8 ml 4%iger Bleiacetatlösung und fügt unter Rühren 50 ml Ammoniumacetatlösung zu. Nach dem Aufkochen wird filtriert, worauf man den Niederschlag bei höchstens 650° glüht und als $PbMoO_4$ wägt.

T. S. Harrison und T. Parratt[2] geben eine geringfügige Änderung der Methode der Phosphorbestimmung in Eisen und Stahl nach J. O. Handy[3] an. Die Abänderung besteht im wesentlichen darin, daß man der salpetersauren Lösung der Probe an Stelle von Permanganat eine gesättigte Lösung von Brom in Salzsäure als Oxydationsmittel zufügt. Man verdampft die Lösung gerade zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 6n HNO_3 auf, fällt mit Molybdatlösung und bestimmt den Niederschlag alkalimetrisch.

S. A. Mikulin[4] verwendet als Lösungsmittel für Roheisen an Stelle von Salpetersäure 15 ml einer Mischung von 304 g NH_4NO_3, 140 ml konz. Salpetersäure und 200 ml Wasser.

Die von H. Kempf[5] angegebene Arbeitsweise für die alkalimetrische Phosphorbestimmung ist nach A. Seuthe[6] für kleine Phosphorgehalte ungeeignet, weil der Ammoniumphosphormolybdatniederschlag zu langsam quantitativ ausfällt. Seuthe vermeidet die Schwierigkeit durch Zusatz von 0,05% P zur Analysenlösung, sowie durch Verwendung einer Schüttel-

[1] J. Iron Steel Inst. (London), Advance copy, Nov. 1943, 16 S.; durch Chem. Abstr. **38**, 1182 (1944); Iron Coal Trades Rev. **148**, 163 (1944); durch Chem. Zbl. **115**, II, 781 (1944).

[2] J. Soc. Chem. Ind. **64**, 218 (1945).

[3] Chem. News **76**, 432 (1897).

[4] Betriebslab. (USSR) **11**, 742 (1945); durch Chem. Abstr. **40**, 3365 (1946).

[5] Stahl u. Eisen **62**, 136 (1942); vgl. diese Z. **126**, 340 (1944).

[6] Stahl u. Eisen **62**, 54 (1942); Chem. Zbl. **113**, I, 2911 (1942).

maschine und einer besonderen Filtriereinrichtung. Die Maßflüssigkeit ist so gestellt, daß das verbrauchte Volumen direkt die Prozente Phosphor angibt.

J. L. Hague und H. A. Bright[1] gaben ein Verfahren zur *colorimetrischen Bestimmung des Phosphors im Stahl und Gußeisen* an, bei welchem die Probe mit einem Ammoniummolybdat-Hydrazinsulfatreagens versetzt und die entstandene Blaufärbung gemessen wird. Das Verfahren gibt für Gußeisen, für einfache Kohlenstoffstähle und für niedrig legierte Stähle ausgezeichnete Resultate. Es wird für diese Materialien u. a. von M. Herzog[2] sehr empfohlen. Von fremden Metallen stört hauptsächlich Chrom, das in Mengen von mehr als 2% zu hohe Phosphorwerte verursacht. Kupfer, Vanadin und Nickel wirken im gleichen Sinn, die Störungen machen sich hier aber erst bemerkbar, wenn mehr als 15% Cu, 5% V oder 35% Ni zugegen sind. So große Mengen dieser Metalle finden sich aber sehr selten in Stählen.

Die durch Chrom bedingte Störung kann man nach H. L. Katz und K. L. Proctor[3] durch Anwendung eines geeigneten Farbfilters ausschalten. Chromsalzlösungen besitzen nämlich ein Absorptionsmaximum bei ungefähr 580 mμ. Mit steigender Wellenlänge nimmt die Absorption ab und erreicht bei etwa 700 mμ zu vernachlässigende Werte. Die Absorption des Phosphormolybdänblaukomplexes beginnt dagegen bei etwa 420 mμ und erreicht bei ungefähr 830 mμ ihren Höchstwert. Mit einem für Licht von der Wellenlänge etwa 700 mμ durchlässigen Filter sind also günstige Ergebnisse zu erwarten. Katz und Proctor verwendeten ein Filter mit der mittleren Durchlässigkeit von 690 mμ und fanden, daß selbst ein Chromgehalt von 28% nur einen Fehler von weniger als 0,002% Phosphor bedingt. Bei 1 g Einwaage können noch 0,0004% Phosphor bestimmt werden. Wichtig ist, daß man die hoch legierten Chromstähle mit Perchlorsäure bis zur vollständigen Zersetzung der Chromcarbide erhitzt, da erst dann die Gewähr für eine quantitative Oxydation des Phosphors gegeben ist. Das Verfahren eignet sich unter diesen Umständen auch für die Untersuchung von niob- und wolframhaltigen Stählen. Die Carbide von Niob und Wolfram werden durch die vorgeschriebene Arbeitsweise ebenfalls vollständig zerstört, die Hydrate dieser Metalle scheiden sich ab, die Niederschläge halten nur zu vernachlässigende Mengen Phosphor zurück. Mangan, Molybdän, Kobalt, Titan, Zirkon, Selen haben in den Mengen, die normalerweise im Stahl vorkommen, keinen schädlichen Einfluß auf die Phosphorbestimmung. Störungen durch hohen Silicium- oder Arsengehalt können durch Kompensationsmessung gegen Blindproben, in welchen die blaue Farbe nicht entwickelt wurde, beseitigt werden.

Reagenzien. Ammoniummolybdatlösung: Man löst 20 g Ammoniummolybdat in einem auf Raumtemperatur abgekühlten Gemisch von 300 ml Schwefelsäure (D 1,84) und 500 ml Wasser und verdünnt die Lösung mit Wasser auf 1000 ml (I).

Hydrazinsulfatlösung: 0,15%ig (II).

---

[1] J. Research Natl. Bur. Standards **26**, 405 (1941); Chem. Abstr. **35**, 5060 (1941).

[2] Chemist-Analyst **33**, 4 (1944); durch Chem. Abstr. **38**, 1977 (1944).

[3] Analytic. Chemistry **19**, 612 (1947).

Ammoniummolybdat-Hyrazinsulfatreagens: Man verdünnt 125 ml Ammoniummolybdatlösung mit Wasser auf 400 ml, setzt 50 ml Lösung II zu und verdünnt mit Wasser auf 500 ml. Das Gemisch ist nicht haltbar und soll erst unmittelbar vor Gebrauch hergestellt werden.

Arbeitsvorschrift: Der Stahl (0,1 g) wird in 10 ml Salpetersäure (D 1,20) oder, wenn er von Salpetersäure nicht angegriffen wird, in einem Gemisch von gleichen Volumteilen Salzsäure (D 1,19) und Salpetersäure (D 1,42) gelöst. Nach beendeter Reaktion setzt man genau 3,0 ml 70%iger Perchlorsäure zu. Lösungen niedrig legierter Stähle erhitzt man nun über einer mittleren Flamme bis zum Rauchen der Perchlorsäure, setzt das Erhitzen 3–4 min fort und entfernt dann die Heizquelle. Lösungen hoch chromhaltiger Stähle erhitzt man so, daß die Perchlorsäuredämpfe an der Kolbenwand kondensieren und zurückfließen, aber nur in geringer Menge aus dem Kolbenhals dampfförmig entweichen. Diese Art des Erhitzens wird fortgesetzt, bis rote Chromsäure an der Kolbenwand kondensiert und deren Dämpfe die Kolbenöffnung erreichen. Dies geschieht gewöhnlich nach 20–30 min Wolfram- und niobhaltige Stähle, die wenig Chrom enthalten, erwärmt man 20–30 min unter Rückfluß.

Man läßt etwas abkühlen und löst die abgeschiedenen Salze in Abwesenheit von Wolfram oder Niob in 15–20 ml Wasser, in Anwesenheit dieser Metalle in 5 ml Wasser. Im letzten Falle filtriert man durch ein dichtes Filter und wäscht den Niederschlag mit kleinen Anteilen heißen Wassers so, daß das Volumen des Filtrates höchstens 40 ml beträgt. Salzlösung oder Filtrat versetzt man mit 15 ml 10%iger Natriumsulfitlösung, kocht 30 sec. lang vorsichtig, fügt sofort 50 ml frisch hergestelltes Molybdat-Hydrazinsulfatreagens zu, erwärmt noch 20 min lang im Dampfbad auf 85–90°, kühlt in fließendem Wasser rasch auf Raumtemperatur, verdünnt mit Wasser auf genau 100 ml und mißt die Farbe der gut durchgemischten Lösung in einem lichtelektrischen Colorimeter mit einem bei 690 mμ durchlässigen Farbfilter. Das Instrument wird zunächst unter Verwendung einer gleichartig behandelten Blindprobe auf Null eingestellt. Die Eichkurve wird mit Stahlproben von genau bekanntem Phosphorgehalt angefertigt.

M. Adelt und G. A. Gruendler[1] ändern das Verfahren von Hague und Bright insofern ab, als sie die Einwaage auf 0,5 g erhöhen, in einem 100 ml-Meßkolben lösen, bis zum Rauchen der Perchlorsäure erhitzen und dann mit Wasser zur Marke auffüllen. Silciumhaltige Stähle werden unter Zugabe von 5 Tropfen Flußsäure gelöst, Wolfram wird aus der mit Wasser etwas verdünnten Lösung durch Zugabe von 10 ml Gelatine-Lösung (0,02%ig) vollständig abgeschieden, worauf man zur Marke auffüllt und filtriert. Die Phosphatbestimmung erfolgt in 10 ml der aufgefüllten Lösung oder in 10 ml des Filtrates. Weitere aliquote Teile der Lösung oder des Filtrates dienen zur Nickelbestimmung nach G. Maassen[2], zur Molybdänbestimmung nach A. Eder[3] und zur Chromatbestimmung mit Diphenylcarbazid.

A. I. Kokorin[4] empfiehlt für die Phosphorbestimmung in chromhaltigem EYal-Stahl nach dem Molybdänblauverfahren eine Arbeitsweise, bei welcher die Oxydation des Chroms entweder mit Persulfat in Gegenwart von Silbernitrat oder mit Permanganat erfolgt.

[1] Arch. Eisenhüttenw. **19**, 21 (1948).
[2] Vgl. diese Z. **128**, 355 (1948).
[3] Arch. Eisenhüttenw. **11**, 185 (1937/38); vgl. diese Z. **117**, 141 (1939).
[4] Betriebslab. (USSR) **12**, 125 (1946); durch Chem. Abstr. **40**, 7066 (1946).

Bei dem Verfahren von G. Denigès[1] wird das Phosphormolybdat mit Zinn(II)-chlorid zu dem blauen Komplex reduziert. Um die ungünstige Wirkung des Überschusses an Zinn(II)-chlorid auf die Beständigkeit der blauen Farbe hintanzuhalten, empfehlen J. A. McClelland und P. J. Hardwick[2] die Zugabe von 1 ml 4%iger Kaliumchloratlösung.

Zur Phosphorbestimmung in Ferrolegierungen *extrahieren* N. D. Ivanova und S. I. Malov[3] den *Molybdänblaukomplex mit Äther* und vergleichen die Blaufärbung der ätherischen Lösung mit der einer Standardlösung. Im einzelnen verfährt man wie folgt:

Von *Ferrovanadin oder Ferromangan* löst man 0,1 g Probe in 40 ml Salpetersäure (1:2), oxydiert mit 40 ml 7,5%iger Ammoniumpersulfatlösung und kocht bis zur Zersetzung des Persulfatüberschusses. Die Ferrovanadinlösung wird hierauf bei Raumtemperatur mit 40 ml 20%iger Eisen(II)-sulfatlösung versetzt, um das gesamte Vanadin zu reduzieren. Die Lösungen werden nun in einem 200 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Zum Farbenvergleich überträgt man 2 ml der Lösung in ein Rohr, setzt 1 ml Molybdatreagens zu, schüttelt, läßt 3–5 min stehen, fügt 2 ml Äther zu, schüttelt gut durch und versetzt mit 10–15 Tropfen einer Lösung von 2 g Zinn(II)-chlorid in 100 ml Salzsäure (D 1,19). Das Molybdatreagens enthält 76,2 g Ammoniummolybdat, 380 ml Salpetersäure (D 1,40), 50 ml Ammoniaklösung (D 0,90) und 570 ml Wasser.

Zur Phosphorbestimmung in *Ferromolybdän* löst und oxydiert man 0,5 g Probe wie beschrieben, fügt außerdem 10 ml 2,5%ige Kaliumpermanganatlösung zu, kocht 5 min, reduziert die abgeschiedene manganige Säure durch tropfenweisen Zusatz einer 6%igen Lösung von Ammoniumoxalat oder Oxalsäure, verdünnt die Lösung auf 200–250 ml, scheidet Eisenhydroxyd und Eisenphosphat mit Ammoniak ab, filtriert, wäscht mit heißem Wasser, löst den Niederschlag in heißer Salpetersäure (1:2) und wiederholt Fällung und Lösen in Salpetersäure. Die nicht mehr als 20 bis 25 ml Salpetersäure (1:2) enthaltende (bei größerer Säuremenge auf dieses Volumen einzudampfende) Lösung wird in einen 100 ml-Meßkolben übertragen, worauf man wie angegeben weiter verfährt.

Von *Ferrochrom* bringt man 0,5 g in eine Ströhlein-Apparatur zur Bestimmung von Schwefel, löst in einem Gemisch von 20 ml Salpetersäure (D 1,40) und 70 ml Salzsäure (D 1,19), überträgt die Lösung in einen 250 ml-Becher, verdampft zur Trockne, nimmt mit Salpetersäure auf, verdampft nochmal, setzt dann 20 ml Salpetersäure und 20 ml 7,5%iger Ammoniumpersulfatlösung zum Rückstand, kocht bis zur vollständigen Zersetzung des überschüssigen Persulfats, überträgt die Lösung in einen 100 ml-Meßkolben und verfährt weiter wie oben.

Bei der Phosphorbestimmung in *Ferrotitan* verfährt man wie bei Ferromolybdän, versetzt aber die oxydierte Lösung mit Ammoniumalaunlösung und scheidet Phosphat gemeinsam mit Aluminiumhydroxyd mittels Ammoniaks ab. Der mit heißem Wasser gewaschene Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung wird in einen 100 ml-Meßkolben übertragen und weiter behandelt wie in den anderen Fällen.

---

[1] Vgl. Truog, E., u. A. H. Meyer: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **1**, 136 (1929); vgl. diese Z. **80**, 302 (1930).

[2] Analyst **69**, 305 (1944); durch Chem. Abstr. **39**, 38 (1945); s. auch Hardwick, P. J.: Analyst **68**, 183 (1943).

[3] Betriebslab. (USSR) **12**, 246 (1946); durch Chem. Abstr. **40**, 7065 (1946).

K. A. Matwejewa[1] verwendet das beschriebene Verfahren zur Phosphorbestimmung in Gußeisen.

C. Rainbow[2] schüttelt den Molybdänblaukomplex mit *Amylalkohol* aus:

Zu 5 ml der sauren Lösung, welche etwa 1γ P je ml enthält, fügt man 0,5 ml 10n Schwefelsäure, 2 ml Wasser und 2,5 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung. Man versetzt nun mit 10 ml Isoamylalkohol, schüttelt 2 min lang, entfernt die wäßrige Schicht, wäscht dreimal mit 5 ml n Schwefelsäure, fügt 15 ml verdünnte Zinn(II)-chloridlösung zu, entfernt nach dem Durchschütteln die wäßrige Schicht und wäscht dreimal mit 5 ml der Zinn(II)-chloridlösung. Die amylalkoholische Lösung wird hierauf mit Äthylalkohol auf 10 ml verdünnt, worauf man die blaue Farbe mit einer Standardlösung vergleicht.

Für das colorimetrische Verfahren der Phosphorbestimmung als *Phosphorvanadinmolybdänsäure*[3] stellten T. S. Harrison und W. Fisher[4] fest, daß die Farbe der Komplexsäure durch überschüssiges Vanadat verstärkt wird (ein großer Vanadatüberschuß ist notwendig, um die Fällung als Phosphormolybdat zu verhindern). Überschüssige Salpetersäure ergibt eine Schwächung der Farbe, Zusatz von Ammoniak vertieft die Farbe infolge Herabsetzung der Konzentration der freien Säure. Man muß daher immer mit gleicher Säurekonzentration arbeiten. Temperaturänderungen zwischen 20 und 30° beeinflussen die Farbe des Phosphorvanadinmolybdatkomplexes nicht, in eisenhaltigen Lösungen tritt aber nach U. T. Hill[5] infolge Temperaturabhängigkeit des Hydrolysezustandes der Eisensalze eine Farbänderung ein. Die Lichtdurchlässigkeit ändert sich auch bei derselben Temperatur mit der Zusammensetzung des Stahles. Der Temperatureinfluß und auch der Einfluß der Zusammensetzung können ausgeschaltet werden, wenn man nicht gegen Wasser sondern gegen eine Blindprobe des Stahles mißt, welche auf die gleiche Temperatur abgekühlt wurde wie die untersuchte Probe.

Nach K. A. F. Schmidt, u. K. Kutil[6] löst man 1 g Probe in einem 100 ml-Meßkolben in 20 ml Salpetersäure (D 1,20) ohne Erhitzen, kocht zur Entfernung der nitrosen Gase, gibt 10 ml 1%iger $KMnO_4$-Lösung zu, kocht genau 2 min, reduziert den Permanganat-Überschuß mit 10 ml 2%iger Lösung von schwefliger Säure und setzt genau 10 ml einer Ammoniumvanadatlösung zu, die durch Lösen von 2,345 g NH_4VO_3 in 500 ml heißem Wasser, Versetzen mit 20 ml Salpetersäure (D 1,20) und Auffüllen mit Wasser zu 1 l hergestellt wurde. Man kocht weitere 2 min zur Ent-

---

[1] Betriebslab. (USSR) **13**, 1136 (1947); durch Chem. Zbl. Akad. Verl. **119**, II, 878 (1948).

[2] Nature **157**, 268 (1946); durch Chem. Abstr. **40**, 3365 (1946).

[3] Ältere Angaben über dieses Verfahren findet man u. a. bei Bogatzki, G.: Arch. Eisenhüttenw. **12**, 195 (1938); vgl. diese Z. **118**, 375 (1939/40); Murray, W. M., u. S. E. Ashley: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **10**, 1 (1938); vgl. diese Z. **118**, 374 (1939/40); Kitson, R. E., u. M. G. Mellon: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 379 (1944).

[4] J. Soc. Chem. Ind. **62**, 219 (1943); vgl. auch Harrison, T. S.: J. Soc. Chem. Ind. **63**, 350 (1944).

[5] Analytic. Chemistry **19**, 318 (1947).

[6] Stahl u. Eisen **64**, 539 (1944); durch Chem. Zbl. **116**, I, 459 (1945).

fernung des Schwefeldioxydes und füllt nach dem Abkühlen zur Marke auf. In 50 ml dieser Lösung wird die Lichtabsorption im LANGEschen lichtelektrischen Colorimeter gemessen. Die restlichen 50 ml Lösung werden mit 5 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung versetzt, durchgeschüttelt, 10 min stehen gelassen, worauf man auch hier die Lichtabsorption bestimmt. Die Differenz der beiden Messungen entspricht der Lichtabsorption des Phosphorvanadinmolybdänsäure-Komplexes und ist dem Phosphorgehalt proportional. Zur Aufstellung der Eichkurve benutzt man Stahlsorten mit gewichtsanalytisch bestimmtem Phosphorgehalt oder Eisenlösungen, die mit bekannten Mengen Natriumphosphat versetzt wurden. Bei Phosphorgehalten von 0,005 bis 0,1% P sind die Abweichungen vom Sollwert nach den Beleganalysen der Verfasser nicht größer als +0,001 bzw. —0,002%. Die Analysendauer beträgt 30 min. Siliciumgehalte über 2%, Chromgehalte über 1%, ferner größere Mengen Vanadin, Nickel oder Wolfram stören.

Die Arbeitsweise von T. S. HARRISON und W. FISHER (a. a. O.) unterscheidet sich von der vorstehenden u. a. durch die Art der Oxydation:

Man löst die Probe in Salpetersäure, setzt vorsichtig 3 ml Brom-Salzsäure zu, verdampft zur Trockne und erhitzt über kleiner Flamme, bis die Säuredämpfe verschwunden sind. Überhitzen ist wegen der Gefahr der Bildung säureunlöslicher Metalloxyde zu vermeiden. Nach dem Abkühlen gibt man genau 20 ml Salpetersäure (D1,20) zu, verdünnt mit 20 ml Wasser und erhitzt bis nahe zum Sieden, läßt aber nicht kochen, damit keine Säure verdampft. Man versetzt nun mit 20 ml Ammoniumvanadatlösung (5,75 g/l), erhitzt zum Sieden, läßt auf 80° abkühlen und gibt tropfenweise unter Schütteln 5 ml Ammoniummolybdatlösung zu (hergestellt durch Lösen von 162 g Ammoniummolybdat in 650 ml warmem Wasser und Zufügen von 100 ml Ammoniakwasser (D 0,880) nach dem Abkühlen). Der tropfenweise Zusatz der Molybdatlösung ist notwendig, damit sich entstandene Niederschläge immer wieder lösen. Jede verbleibende Trübung verursacht Fehler. Man erwärmt 2 min auf der Heizplatte, füllt nach dem Abkühlen auf 100 ml auf, filtriert von abgeschiedener Kieselsäure und abgeschiedenem Graphit durch einen Glasfiltertiegel ab und photometriert die klare Lösung sofort oder auch erst am folgenden Tage. Die Farbe des Komplexes bleibt mindestens einen Tag lang unverändert. Unlegierte Stähle können gegen Wasser photometriert werden, bei legierten Stählen verwendet man wie oben die Differenzmethode und kann auf diese Art nickel-, chrom- und kupferhaltige Stähle untersuchen. Der Einfluß von Wolfram, Molybdän, Vanadin, Aluminium und Titan ist gering und kann vernachlässigt werden.

K. GABIERSCH[1] empfiehlt, die Stähle mit Perchlorsäure bzw. mit einem Gemisch von 3 Teilen Perchlorsäure (D 1,59) und 1 Teil Salpetersäure (D 1,20) aufzuschließen. Das Verfahren ist sehr rasch auszuführen.

Je nach Höhe des Phosphorgehaltes löst man 0,5–1 g Probe in 20 ml der Mischsäure von Perchlorsäure und Salpetersäure und raucht ab, bis sich im Hals des 250 ml-ERLENMEYER-Kolbens eine Perchlorsäurewolke mit anhängender Fahne bildet. Man kühlt schnell ab, verdünnt mit 20 ml Wasser, setzt zur Reduktion des Chromats 2–3 Tropfen Perhydrol zu, kocht auf, kühlt auf etwa 50° ab und versetzt mit 10 ml Ammoniumvanadatlösung (2,345 g je l), 10 ml 7%iger Ammoniummolybdatlösung und 20 ml 30%iger Ammoniumnitratlösung. Nach dem Überspülen in ein 100 ml-Meßglas wird photometriert. Zur Kompensation der Eigenfarbe der zu

[1] Beihefte Z. Ver. dtsch. Chem. Nr. 48, 59 (1944).

messenden Lösung dient eine Lösung von Armcoeisen mit weniger als 0,01% P, die ebenso behandelt wird wie die zu untersuchende Probe.

Bei 1 g Einwaage können Phosphorgehalte bis zu 0,15% P bestimmt werden.

Nach U. T. Hill[1] ist es unter Umständen vorteilhaft, stärker gefärbte Lösungen zu untersuchen, als man bei der üblichen Arbeitsweise erhält. Man erzielt Ersparnisse an Zeit und an Reagenzien ohne Einbuße an Genauigkeit. Ammoniumsalzhaltige Lösungen scheiden bei größeren Phosphatkonzentrationen gelbes Ammoniumphosphormolybdat ab. Arbeitet man dagegen in ammoniumsalzfreien Lösungen mit den Natriumsalzen von Vanadin- und Molybdänsäure, so bleiben die Lösungen klar. Zur Farbmessung dienen Küvetten mit kleiner Schichtdicke (1,5 cm). Das Verfahren kann nach Hill für einfache Kohlenstoffstähle und für niedrig legierte Stähle angewendet werden, die kein Vanadin enthalten (Kaliumpermanganatmethode). Für hoch legierte Stähle dient das gewöhnliche Verfahren, bei welchem Hill Ammoniumpersulfat als Oxydationsmittel anwendet.

Man löst 1 g Probe in 25 ml Salpetersäure (1:2), erwärmt nach beendeter Reaktion und vertreibt die Stickoxyde durch Kochen. Hierauf fügt man 1 ml 2,5%ige Kaliumpermanganatlösung zu, kocht 2 Min., beseitigt den Permanganat-Überschuß mit 1 ml 10%iger Kaliumnitritlösung und kocht 30 Sek. bis 1 Min. zur Vertreibung der Stickoxyde. Die heiße Lösung wird dann mit 10 ml 10%iger Natriummolybdatlösung versetzt, noch warm in einem 50 ml-Meßkolben zur Marke verdünnt und durchgemischt. Je 10 ml der Lösung werden in zwei 1,5 cm-Küvetten pipettiert. Eine von den Lösungen dient als Blindprobe. Zu der eigentlichen Probe gibt man 0,3 ml 2,5%iger Lösung von Natriumvanadat, mischt gut durch, kühlt beide Küvetten auf Raumtemperatur und mißt die Lichtdurchlässigkeit der Probelösung gegen die Vergleichslösung. Arbeitet man in kalten Lösungen, so muß man 5 Min. bis zur Messung verstreichen lassen. Der Phosphorgehalt wird einer Eichkurve entnommen, die durch Untersuchung von Stahlproben gewonnen wird, denen man bekannte Mengen Alkaliphosphat zusetzt. Wegen der geringen Lichtdurchlässigkeit der Blindprobe ist das Verfahren für hoch legierte Stähle nicht geeignet.

Silicium. A. M. Guiva[2] empfiehlt, die Kieselsäure bei der Bestimmung von *Silicium in Stahl und Roheisen* durch ein Gelatinefilter zu filtrieren, das man wie folgt herstellt: Man legt ein dichtes Papierfilter eine Stunde lang in 5%ige Gelatinelösung und fixiert dann die Gelatine durch einstündiges Behandeln des Filters mit 4%iger Formalinlösung in einem dicht geschlossenen Gefäß. Die in 1%iger Formalinlösung aufbewahrten Filter sind 10 Tage lang brauchbar. Man löst die Probe in 50 ml konz. Salzsäure, verdampft zur Sirupkonsistenz, verdünnt mit Wasser auf 50 ml, filtriert durch das Gelatinefilter, wäscht 4–5mal mit 0,4n Salzsäure, dann mit heißem Wasser, glüht und wägt.

Zur *Siliciumbestimmung in Ferrosilicium* schließt man die Probe nach L. Waldbauer und S. O. Rue[3] mit einer Schmelzmischung auf, die man durch Mischen von 10 g $NaClO_4$, 20 g Na_2CO_3 und 70 g Na_2O_2 im Mörser bei etwa 100° herstellt. Das Gemisch wird bei 110° eine Stunde lang getrocknet und im Exsiccator aufbewahrt.

[1] Analytic. Chemistry **19**, 318 (1947).
[2] Betriebslab. (USSR) **11**, Nr. 1, 110 (1945); durch Chem. Abstr. **39**, 4300 (1945).
[3] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **15**, 131 (1943).

Man schmelzt 1 g des Gemisches in einem Nickeltiegel und bewegt den Tiegel so, daß die Schmelze einen gleichmäßigen Überzug auf der Tiegelwand bildet. 0,2336 g ($^1/_2$ Faktorgewicht) der fein pulverisierten, bei 110° getrockneten Probe werden mit 3 g der Schmelzmischung sorgfältig gemischt, in den Tiegel gebracht, mit 1 g der Mischung bedeckt, worauf man sehr vorsichtig erhitzt und schließlich 15 min lang auf einer Temperatur von 700° hält. Die Schmelze wird mit 60–75 ml Wasser übergossen, mit 12,5 ml konz. Salzsäure gelöst. Wenn noch unzersetzte Teile von Ferrosilicium vorhanden sind, wird die Analyse verworfen. War der Aufschluß vollständig, so verdampft man im Becherglas nach Zugabe von 50 ml 70%iger Perchlorsäure, bis schwere weiße Dämpfe auftreten und erhitzt schließlich in dem mit einem Uhrglas bedeckten Becher 20 min lang auf 200°, wobei die Säure stark kochen und an der Wand des Bechers zurückfließen soll. Nach dem Abkühlen auf etwa 100° verdünnt man mit 20 ml kochendem Wasser, digeriert 15 min lang auf dem Wasserbad, filtriert, wäscht zunächst 3mal mit zusammen 125 ml heißer 1%iger Salzsäure, dann 6mal mit heißem Wasser, glüht bei 1050° im Platintiegel und wägt. Schließlich prüft man wie üblich mit Flußsäure-Schwefelsäure auf Reinheit. Die Resultate sind bei Einhalten der Arbeitsvorschrift stets um den gleichen Betrag, nämlich um 1,6% zu niedrig. Durch Multiplikation mit dem Faktor 1,016 ergeben sich für Ferrosiliciumproben mit 25–75% Si sehr genaue Werte.

Das folgende *acidimetrische Schnellverfahren* eignet sich nach F. Kordon[1] zur *Siliciumbestimmung in Eisen und unlegierten Stählen:*

Man löst 1 g Roheisen in 20 ml heißer konz. Salzsäure oder 1 g Stahl in 20 ml heißer Salpetersäure (D 1,20). Die salpetersaure Lösung wird 1 min lang mit 10 ml konz. Salzsäure gekocht. Nach raschem Abkühlen auf etwa 30° überspült man in einen Becher aus flußsäurebeständigem Kunststoff, sättigt die Lösung mit Kaliumchlorid, versetzt mit 5 ml Flußsäure, schüttelt 3 min lang, filtriert über ein mit Zellstoff- oder Filterbrei beschicktes Filterröhrchen aus Kunststoff und wäscht den aus Kaliumsilicofluorid und Kaliumchlorid bestehenden Niederschlag mit möglichst wenig 20%iger Kaliumchloridlösung säurefrei. Nun bringt man das Filter in einen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben, versetzt mit 100 ml heißem CO_2-freiem Wasser, schüttelt gut durch und titriert mit Lauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator in der Hitze bis zur schwachen Rotfärbung.

Mn, Cr, Ni, Mo, V, W, Co und Cu beeinträchtigen die Bestimmung nicht, in Anwesenheit von mehr als 0,5% Al, Ti, Zr oder Ta ergeben sich dagegen stark schwankende, nicht reproduzierbare Siliciumwerte.

J. Mika[2] empfiehlt ein *acidimetrisches Mikroverfahren* zur *Siliciumbestimmung im Stahl.* Es beruht darauf, daß man die salpetersaure Lösung des Stahls mit Ammoniummolybdatlösung behandelt, bis die abgeschiedene Kieselsäure in Lösung gegangen ist. Aus dieser Lösung wird die Kieselsäure durch Zugabe von Kaliumchloridlösung und Pyridin-Salpetersäurelösung gefällt. Der Niederschlag soll die Zusammensetzung $(C_5H_6N)_4H_4[Si(Mo_6O_{21})_2]$ besitzen. Er wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit 0,1 n Natronlauge unter Verwendung von Phenolrot als Indikator titriert. Die sich abspielende Reaktion ist wahrscheinlich:

---

[1] Arch. Eisenhüttenw. **18**, 139 (1945); durch Chem. Zbl. Akad. Verl. **118**, 130 (1947).

[2] Arch. Eisenhüttenw. **18**, 7 (1944); durch Chem. Abstr. **39**, 2466 (1945) und Chem. Zbl. **116**, I, 458 (1945).

$(C_5H_6N)_4H_4[Si(Mo_6O_{21})_2] + 24\ OH' = 4\ C_5H_5N + H_2SiO_3 + 12\ MoO_4'' + 15\ H_2O.$

1 ml 0,1n Natronlauge entspricht 0,1169 mg Si.

Die *colorimetrische Bestimmung des Siliciums* in Form des *Silicomolybdatkomplexes* nach H. Pinsl[1] und P. Klinger und W. Koch[2] gibt nach K. Gabiersch[3] durchaus brauchbare Resultate.

Nach D. Rozental und H. C. Campbell[4] führt man die Bestimmung wie folgt aus:

Man löst von niedrig legiertem Stahl genau 0,2 g in einem konischen Becher in 10 ml 3n Salzsäure und 10 ml 3n Salpetersäure unter Erwärmen. Rostfreie Stähle werden in 10 ml 3n Salzsäure und nur 5 ml 3n Salpetersäure gelöst. Nach Auflösung gibt man die restlichen 5 ml 3n Salpetersäure zu und erwärmt 2–3 min. Man muß darauf achten, daß beim Erwärmen keine Säure verdampft. Von der Säuremenge hängt nämlich die Farbe der zu messenden Lösung ab.

Die saure Lösung wird auf genau 100 ml verdünnt und, falls Niob oder Wolfram zugegen ist, filtriert. Man entnimmt 25 ml Lösung oder Filtrat, versetzt mit 5 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung, läßt 6 min zur Entwicklung der maximalen gelben Farbe stehen, gibt dann 10 ml 2%iger Natriumfluoridlösung zu, mischt und photometriert sofort bei einer Wellenlänge von 420 mμ gegen Wasser.

Die Resultate sind auf ± 0,02% Si genau. Nickel, Molybdän, Niob, Wolfram, Titan, Mangan beeinträchtigen die Bestimmung nicht. Störend wirkt nur Chrom. In niedrig legierten Stählen ist die Störung proportional dem Chromgehalt. Sie kann ausgeschaltet werden, indem man den gefundenen Siliciumwert für jedes Prozent Chrom um 0,007% Si korrigiert.

D. F. Clausen und H. D. Roussopoulas[5] geben folgende Arbeitsvorschrift für die *colorimetrische Bestimmung* des *Siliciums im Stahl* auf Grund der *Molybdänblaureaktion*[6]:

Man löst 0,5 g Stahl, der nicht mehr als 0,5% Si enthalten darf, in 70 ml heißer 5%iger Schwefelsäure, oxydiert mit 15 ml 2,5%iger $KMnO_4$-Lösung, kocht einige min, reduziert dann den Permanganat-Überschuß mit Ammoniumbisulfit, beseitigt SO_2 durch Kochen und füllt auf 250 ml auf. Man entnimmt der Lösung zwei aliquote Teile zu 20 ml, versetzt den einen, der als Vergleichslösung dient, mit 50 ml Wasser, 20 ml 25%iger Schwefelsäure, 10 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung und 10 ml Zinn(II)-chloridlösung (die 10 g Zinn und 7 ml konz. Salzsäure im l enthält) und läßt 15 min stehen. Der zweite aliquote Teil erhält dieselben Zusätze, doch fügt man zunächst Wasser und Molybdatlösung zu und erst nach 5 min Säure und Zinn(II)-chloridlösung. Beide Lösungen werden bei 690 mμ gegen Wasser photometriert. Der Siliciumgehalt ergibt sich aus der Eichkurve, die mit Stählen von bekanntem Siliciumgehalt angefertigt wird. Die Abweichungen der Resultate vom Sollwert betragen bis zu etwa ±8% der vorhandenen Siliciummenge.

---

[1] Arch. Eisenhüttenw. **8**, 97 (1934); **9**, 223 (1935/36); vgl. auch diese Z. **103**, 6 (1935); **112**, 202 (1938).

[2] Techn. Mitt. Krupp **3**, 58 (1935).

[3] Beih. Z. Ver. Dtsch. Chem. Nr. **48**, 59 (1944).

[4] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 222 (1945).

[5] Anachem. News **6**, 41 (1946); durch Chem. Abstr. **40**, 3696 (1946).

[6] Es handelt sich um eine Modifikation eines von Haywood und Wood (Metallurgical Analysis by Means of the Spekker Photo-Electric Absorptiometer, London 1944) angegebenen Verfahrens.

A. I. Kokorin und K. D. Vasiljeva[1] verfahren zur *colorimetrischen Bestimmung* von *Silicium in Hadfield-Stahl* wie folgt:

0,25 g Probe werden nach Befeuchten mit einigen Tropfen Wasserstoffperoxyd in verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst. Man kocht hierauf 2 min lang, fügt 5 ml 4%ige $KMnO_4$-Lösung zur heißen Lösung, setzt das Kochen 2–3 min lang fort, kühlt rasch, versetzt mit einigen Tropfen Wasserstoffperoxyd, um den Mangandioxydniederschlag zu lösen, zersetzt den H_2O_2-Überschuß durch Kochen, kühlt ab, verdünnt im Meßkolben auf 250 ml und mischt gut durch. 5 ml Lösung werden in einem 50 ml-Meßkolben mit 5 ml 5%iger wäßriger Lösung von Ammoniummolybdat versetzt und 3–4 min stehen gelassen. Hierauf fügt man zur Zerstörung der Phosphor- und Arsenkomplexe 25 ml 4n Schwefelsäure zu, versetzt mit einem Überschuß an Ammoniummolybdat, mischt sorgfältig, setzt 5 ml 0,5%ige Lösung von Zinn(II)-chlorid zu, füllt zur Marke auf und vergleicht die Farbe mit Standardlösungen.

Nach P. D. Korzh[2] besteht eine Beziehung zwischen der thermoelektrischen Kapazität des Stahls und dem Prozentgehalt an Kohlenstoff und Silicium. Man kann diese Beziehung zur raschen Silicium-Bestimmung im Stahl benutzen.

Kohlenstoff. Bei der üblichen *gewichtsanalytischen Kohlenstoffbestimmung* im Roheisen und Stahl durch Verbrennung im Sauerstoffstrom absorbiert man das entstandene Schwefeldioxyd in Lösungen von Chromsäure oder Permanganat. Zur sicheren Absorption sind zwei bis vier Waschflaschen notwendig, was die Genauigkeit des Verfahrens ungünstig beeinflußt. R. Belcher[3] suchte deshalb die Lösungen durch feste Absorptionsmittel zu ersetzen. Von den neun in Betracht gezogenen Substanzen erwiesen sich zwei als brauchbar, nämlich Mangandioxyd und Silberpermanganat, die beide auf Bimsstein verteilt angewendet werden. Mangandioxyd ist billiger und leichter herzustellen, Silberpermanganat hat den Vorzug, daß man an der Farbänderung erkennt, wann es erschöpft ist. In der Arbeit ist eine genaue Arbeitsvorschrift für die Darstellung des Mangandioxydes enthalten.

In Weicheisensorten, die für magnetische Zwecke dienen, muß der Kohlenstoffgehalt sehr niedrig gehalten werden, um niedrige Hysteresis-Verluste und eine hohe maximale Permeabilität zu erreichen. Die genaue Erfassung der niedrigen Kohlenstoffgehalte hat daher praktische Bedeutung und ist in den letzten Jahren sehr vervollkommnet worden. Nach einem zuerst von T. D. Yensen[4] angegebenen Verfahren verbrennt man die Probe in Sauerstoff-Atmosphäre und leitet die Verbrennungsgase zur Kondensation des Wasserdampfes und des etwa vorhandenen Schwefeltrioxydes durch ein mit Trockeneis gekühltes Röhrchen. Hierauf wird das Kohlendioxyd in einem mit flüssigem Stickstoff oder flüssiger Luft gekühlten Rohr voll-

---

[1] Betriebslab. (USSR) **12**, 123 (1946); durch Chem. Abstr. **40**, 7057 (1946).

[2] Betriebslab. (USSR) **11**, 319, 1140 (1945); durch Chem. Abstr. **40**, 3366, 7057 (1946).

[3] J. Soc. Chem. Ind. **64**, 111 (1945).

[4] Trans. Americ. Electrochem. Soc. **37**, 227 (1920); vgl. auch diese Z. **85**, 86 (1931).

ständig ausgefroren. Zur Mengenbestimmung erwärmt man das ausgefrorene Kohlendioxyd auf Zimmertemperatur, läßt das Gas in ein bekanntes Volumen expandieren und mißt den Gasdruck.

Das Verfahren von YENSEN ist später von N. A. ZIEGLER[1], P. L. GÜNTHER und W. REBENTISCH[2], M. G. SHURAWLEWA und G. I. TSCHUFAROW[3] weiter ausgebaut worden. L. A. WOOTEN und W. G. GULDNER[4] führen die Bestimmung in einem ganz aus Glas bestehenden Apparat aus. Die Probe befindet sich in einem Porzellantiegel, der in einem Platintiegel steht und mittels Hochfrequenz-Induktionsstromes auf die Verbrennungstemperatur erhitzt wird. Dieser Apparat wurde von W. M. MURRAY und S. E. Q. ASHLEY[5] zweckmäßig abgeändert und von W. M. MURRAY und L. W. NIEDRACH[6] vereinfacht.

Der von den letzten Autoren angegebene Apparat (Abb. 3) besteht aus dem Reinigungssystem für den verwendeten Sauerstoff, dem Verbrennungsteil und den Analysenteilen.

Reinigung des Sauerstoffs. Der einer Stahlflasche entnommene Sauerstoff strömt an dem mit Quecksilber gefüllten Sicherheitsrohr E vorbei durch das mit flüssigem Stickstoff gekühlte Rohr T_1 in das Rohr G aus Pyrexglas, das mit auf Alundum- oder Porzellanstückchen verteiltem Palladiumschwarz gefüllt ist. Der Katalysator wird in dem Ofen F auf 400° erhitzt und bewirkt bei dieser Temperatur eine vollständige Oxydation der niederen Kohlenstoffverbindungen (Kohlenmonoxyd, Kohlenwasserstoffe) zu Kohlendioxyd, das in dem mit flüssigen Stickstoff gekühlten Doppelgefäß T_2 ausgefroren wird.

Verbrennungsteil. Das aus Glas bestehende Verbrennungsgefäß C ist mit einer Anzahl Vorratsröhren Q zur Aufnahme der Proben für die folgenden Bestimmungen verbunden. Die Verbrennung erfolgt in dem Tiegel O aus Magnesium- oder Berylliumoxyd, der sich in dem Platintiegel N befindet. Das Verbrennungsgefäß wird durch Hochfrequenz-Induktionsstrom geheizt. Die Verbrennungsgase werden in dem mit Trockeneis-Aceton gekühlten Doppelrohr T_3 von Wasserdampf und Schwefeltrioxyd befreit.

Analysenteile. Zur Beschleunigung der Arbeit sind an dem Apparat zwei gleiche Analysenteile (A und B) angebracht, von denen in Abb. 3 aber nur Teil A eingezeichnet ist.

Er besteht aus dem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Doppelrohr T_{4A} und dem MCLEOD-Manometer M_A.

Die zweistufige Quecksilber-Diffusionspumpe P_A von hoher Leistungsfähigkeit dient zur Evakuierung des Apparates. Die an dem Apparat vorhandenen Glashähne sind besonders sorgfältig hergestellt. Zum Einfetten dient Apiezon L.

Durchführung der Analyse. Die zu untersuchenden Proben (10–15 Stück) werden in die Röhren Q eingefüllt, die man hierauf mit dem Verbrennungsgefäß dicht verbindet. Nach Schließen der Hähne S_1, S_{5A} und S_{5B} (der letzte zu Teil B gehörend) evakuiert man das ganze System auf einen Quecksilberdruck von 10^{-5} mm, kühlt die Gefäße T_1, T_2, T_{5A} und T_{2B} mit flüssigem Stickstoff und T_3 mit Trockeneis-

[1] Trans. Americ. Electrochem. Soc. **56**, 231 (1929); vgl. diese Z. **85**, 86 (1931).
[2] Vgl. diese Z. **126**, 194 (1943).
[3] Betriebslab. (USSR) **9**, 498 (1940); durch Chem. Zbl. **113**, I, 1405 (1942).
[4] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 835 (1942).
[5] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 242 (1944).
[6] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 634 (1944).

Aceton. Hierauf schließt man S_{5B} und S_{4A} und läßt vorsichtig Sauerstoff durch S_2 eintreten, bis der Quecksilberdruck auf 15 bis 20 cm angestiegen ist. S_2 wird nun geschlossen und T_{4A} mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Man überführt mittels eines kleinen Magneten eine Probe aus einem Vorratsrohr in den Verbrennungstiegel, der hierauf auf 1200 bis 1300° erhitzt und etwa 15 min auf dieser Temperatur ge-

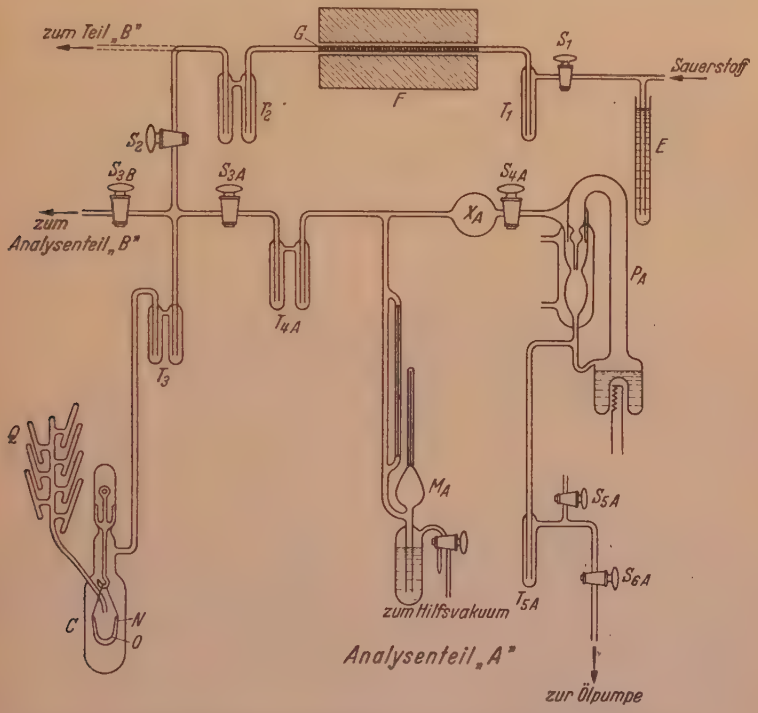


Abb. 3. Kohlenstoff-Bestimmungsapparat nach MURRAY und NIEDRACH.

halten wird. Durch S_{4A} wird dann vorsichtig das Gas aus dem Verbrennungs- und Meßteil bis auf 0,1 mm Quecksilberdruck abgepumpt; man schließt S_{3A} und evakuiert auf 10^{-5} mm, schließt S_{4A}, entfernt den flüssigen Stickstoff von T_{4A}, läßt dadurch das Kohlendioxad in das kalibrierte Volumen S_{3A}–S_{4A} expandieren und mißt den Druck mittels des McLEOD-Manometers.

Man öffnet nun S_{4A} und evakuiert das System für eine neue Bestimmung. Während der Messung in dem Teil A kann eine zweite Verbrennung unter Verwendung des Meßteiles B durchgeführt werden.

Ein neuer von J. K. STANLEY und T. D. YENSEN[1] angegebener Apparat soll die Durchführung einer Kohlenstoffbestimmung in 20 min ermöglichen (gegenüber 35 bis 48 min bei MURRAY und NIEDRACH). Die Verbrennung erfolgt in einem horizontal angeordneten Quarzrohr im Nickelschiffchen.

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 699 (1945).

Nach allen vorgenannten Methoden sind die Kohlenstoffwerte bei sorgfältiger Arbeit auf einige zehntausendstel Prozente reproduzierbar und sie stimmen, wie insbesondere R. W. Gurry und H. Trigg[1] feststellten, bei isländischem Doppelspat mit den theoretischen Werten fast vollkommen überein. Verglichen mit Standardproben des Bureau of Standards sind die Resultate aber immer etwas zu niedrig (z. B. findet man statt 0,014 nur 0,011% C).

J. J. Naughton und H. H. Uhlig[2] untersuchten sehr eingehend die Ursache dieser Minderwerte. Der verwendete Apparat entsprach im wesentlichen dem von Murray und Ashley. Es ergab sich, daß die Fehler nicht auf unvollständige Verbrennung des Kohlenstoffs zurückzuführen sind. Kohlenmonoxyd tritt auch nicht in Spuren auf und der Verbrennungsrückstand ist kohlenstofffrei. Das Tiegelmaterial hält CO_2 zurück, die Menge ist

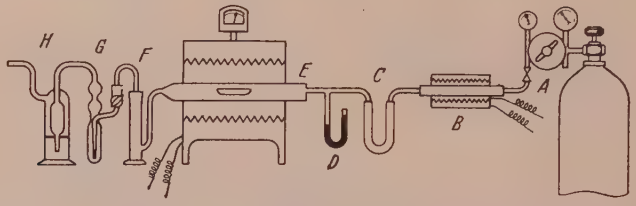


Abb. 4 a. Apparat zur Kohlenstoffbestimmung nach Nesbitt und Henderson. Verbrennungsteil.

aber so klein, daß die Differenzen in den Ergebnissen dadurch nicht zu erklären sind. Tiegel aus geschmolzenem Aluminiumoxyd halten am wenigsten CO_2 zurück. Dieses Tiegelmaterial ist daher in erster Linie zu empfehlen. Nach mehreren Verbrennungen bildet sich an den Wänden des Glasgefäßes ein Platinfilm, der ebenfalls kleine Gasmengen zurückhält. Auch diese Mengen liegen aber unterhalb der Fehlergrenze. Die Adsorption unterbleibt, wenn man das Rohr nach je etwa 10 Verbrennungen reinigt. Andere Fehlerquellen konnten nicht gefunden werden. Da die Analysenergebnisse untereinander auf 0,0003% C übereinstimmen, wird angenommen, daß das neue Verfahren den richtigen Kohlenstoffwert liefert, während die nach dem gewichtsanalytischen Standardverfahren erhaltenen Zahlen zu hoch sind. Die zu hohen Werte kommen wahrscheinlich dadurch zustande, daß die bei dem gewichtsanalytischen Standardverfahren verwendeten Verbrennungsschiffchen aus keramischem Material beim Liegen an der Luft CO_2 aufnehmen, das sie während der Verbrennung wieder abgeben (die Gasaufnahme an der Luft wurde durch Versuche festgestellt). Bei kohlenstoffreichen Stählen stimmen die Ergebnisse der Standardmethode mit denen der neuen Methode überein, da bei den hohen Kohlenstoffwerten die vermutete Fehlerquelle verhältnismäßig wenig ausmacht.

Ch. E. Nesbitt und J. Henderson[3] änderten das beschriebene Verfahren dahin ab, daß sie das bei der Verbrennung entstandene Kohlendioxyd

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **16**, 248 (1944).
[2] Analytic. Chemistry **20**, 477 (1948).
[3] Analytic. Chemistry **19**, 401 (1947).

in Natronlauge absorbieren und zur Messung aus dieser Lauge mittels Schwefelsäure wieder frei machen. Die Mengenbestimmung erfolgt durch Volummessung bei niedrigem Druck.

Der verwendete Apparat besteht aus zwei Teilen, nämlich dem Verbrennungsapparat (Abb. 4a) und dem Apparat zur Bestimmung des Gasvolumens (Abb. 4b). Die Verbrennung erfolgt in der bei Kohlenstoffbestimmungen im C-reichen Stahl üblichen Weise im elektrisch geheizten Ofen bei 1100 bis 1450°. Der der Stahlflasche A entnommene Sauerstoff wird zur Reinigung durch das mit CuO gefüllte und auf 600° erhitzte Rohr B und weiter durch das je zur Hälfte mit Ascarit und Anhydron beschickte U-Rohr C geleitet. D ist ein Quecksilber-Manometer zur Regulierung des Sauerstoffstroms. Der Absorptionsturm F enthält auf Asbest verteiltes, fein pulverisiertes Mangandioxyd zur Aufnahme von SO_2 und SO_3 aus den Verbrennungsgasen (vgl. S. 445). Das zur Absorption des Kohlendioxydes dienende Gefäß G ist mit Glasringen gefüllt und wird vor der Verbrennung durch den Hahn I_1 (Abb. 4b) mit 2 ml 40%iger carbonatfreier Natronlauge beschickt (aus metallischem Natrium und CO_2-freiem Wasser hergestellt). H ist ein mit Wasser gefüllter Blasenzähler.

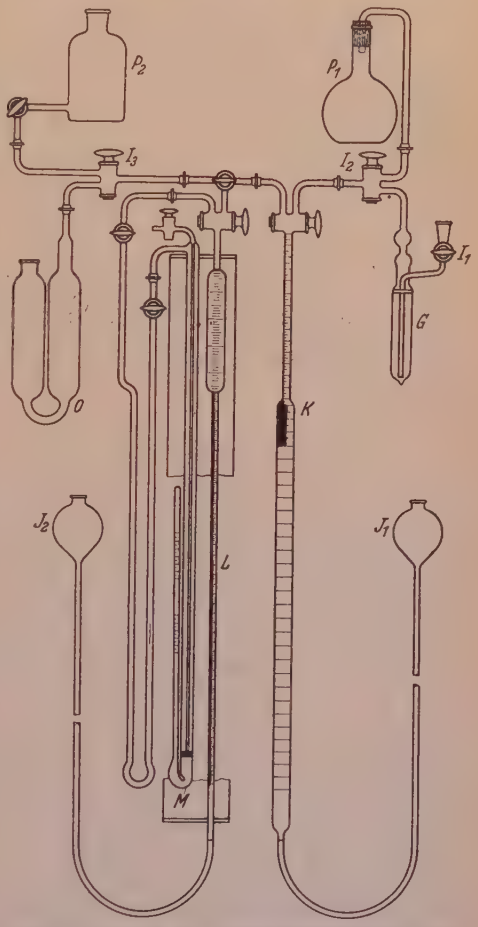


Abb. 4b. Apparat zur Kohlenstoffbestimmung nach NESBITT und HENDERSON. Gasvolumetrischer Teil.

Nach beendeter Verbrennung wird das Gefäß G an den gasvolumetrischen Apparat (Abb. 4b) angeschlossen. Die wesentlichen Teile dieses Apparates sind die Meßbürette L und das angeschlossene Kompensationsrohr M, das zur automatischen Reduktion des Gasvolumens auf die Standardbedingungen von Druck und Temperatur dient. Die Verfasser benutzen einen Druck von 334 mm Hg bei 25° C, weil 100 ml CO_2 unter diesen Bedingungen bei Anwendung von 2 g Probe 1% C entsprechen. 1 ml CO_2 ist also 0,01% Kohlenstoff äquivalent. Die Bürette K und das Niveaurohr J_1 dienen zur Evakuierung des Apparates. O ist eine mit 20%iger Lauge beschickte Absorptionspipette für CO_2. Die Flasche P_1 enthält eine saure Waschflüssigkeit von p_H 4, mit welcher der Apparat nach durchgeführter Bestimmung ausgespült werden kann, um anhaftende Laugenreste zu entfernen. P_1 enthält umgekehrt eine alkalische

Waschflüssigkeit von p_H 11,5 zur Entfernung von sauren Flüssigkeitsresten aus den Verbindungsröhren vor Absorption des Kohlendioxydes in O. Die Büretten K und L und die Verbindungsstücke zwischen den Hähnen I_2 und I_9 werden mit Quecksilber gefüllt, das man durch wiederholte Herabsetzung des Druckes gasfrei macht. Die in G absorbierte Kohlensäure wird durch Zugabe von 4 ml CO_2-freier Schwefelsäure (1:1) frei gesetzt. Das entwickelte Gas wird durch Erhitzen und Durchleiten CO_2-freier Luft in die Meßbürette L übergetrieben, in welcher man das Gasvolumen abliest. Hierauf wird das Kohlendioxyd in O absorbiert und der Gasrest wieder bestimmt. Die Volumdifferenz ergibt den Kohlenstoffgehalt des Stahls mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,0003 % bei einem Gesamtgehalt von bis zu 0,05 % C.

H. Fahlenbrach und H. Schlechtweg[1], M. v. Ardenne und F. Bernhard[2] geben ein kernphysikalisches Verfahren zur Bestimmung von kleinen Kohlenstoffmengen in Stahl oder Eisen an. Die Probe wird mit Protonen oder Deuteronen beschossen und die erzeugte Aktivität wird gemessen.

A. Kurtenacker.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

R. Fresenius · A. Kurtenacker · H. Freytag · O. Sauter.

Literatur. H. Staudinger: *Anleitung zur organischen qualitativen Analyse.* Fünfte Auflage unter Mitarbeit von W. Kern. XII, 162 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1948. Preis brosch. DM 8.40.

Die ersten drei Auflagen dieser ausgezeichneten Anleitung sind an dieser Stelle[3] gebührend gewürdigt worden. Die jetzt vorliegende fünfte Auflage wird dem Buch, das inzwischen, in verschiedene Fremdsprachen übersetzt, auch im Ausland eingeführt worden ist, sicher viele neue Freunde erwerben.

R. Fresenius.

L. Kofler und Adelheid Kofler: *Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische.* VIII, 205 Seiten mit 109 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. Verlag Chemie, G.m.b.H., Weinheim-Bergstraße und Berlin 1945. Preis geb. DM 14.—.

Das vorliegende Werk war bereits Anfang 1945 fertiggestellt, konnte aber nicht ausgeliefert werden, weil die in der russischen Zone liegende Auflage des Buches durch eine Dienststelle der Sowjetischen Militäradministration 1945 beschlagnahmt worden war. Die Freigabe konnte erst jetzt erreicht werden. Damit ist es zu erklären, daß L. und A. Kofler vor kurzem in einem österreichischen Verlag ein Werk erscheinen ließen, das den

[1] DRP. 732312 (1943); durch Chem. Abstr. **38**, 702 (1944).
[2] Z. Physik **122**, 740 (1944).
[3] Vgl. diese Z. **65**, 332 (1924/25); **79**, 218 (1930); **117**, 72 (1939).

gleichen Titel trägt wie das vorliegende Buch. Inhaltlich stimmen die beiden Werke ebenfalls überein, mit dem Unterschied, daß in dem später geschriebenen österreichischen Buch einzelne Kapitel neu aufgenommen, andere umgearbeitet oder ergänzt worden sind. Auf die Besprechung des in Österreich erschienenen Werkes sei hingewiesen[1]. A. KURTENACKER.

1. Elementaranalyse.

Selen als Katalysator bei der Kjeldahlisierung. S. M. PATEL und A. SREENIVASAN[2] untersuchten vergleichsweise die Wirkung des Se in ihrem Einfluß auf die Dauer des Kjeldahlisierens. Die Versuche erstreckten sich auf Casein, Ammoniumsulfat, Nicotinsäure und Chinolin, mit und ohne Se oder mit Se und HgO. Die relativ besseren N-Werte im Falle der kombinierten Se-HgO-Anwendung sind auf die Bildung von Quecksilber-Ammonium-Komplexen zurückzuführen, die gegen die Oxydation widerstandsfähiger sind als freie Ammoniumsalze. Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen die Notwendigkeit erkennen, die Dauer des Erhitzens beim Kjeldahlisieren bis zum Klarwerden der Lösung zwecks Gewinnung theoretischer N-Ausbeuten für jede Art N-haltiger organischer Substanzen zu standardisieren, ferner kann Se nicht allgemein für die Durchführung der N-Bestimmung nach KJEHLDAHL empfohlen werden.

H. FREYTAG.

Eine mikrovolumetrische Methode zur Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen beschreibt J. F. ALICINO[3]; sie entspricht der üblichen PREGLschen Methode mit gewissen Abweichungen. Die Pt-Drahtgaze wird durch einen Spiralkontakt ersetzt, da dieser eine längere und vollständigere Berührung jener Oxydationsprodukte mit dem Katalysator gewährleistet, die sich rasch verflüchtigen. Der Sauerstoff wird ungetrocknet durch einen nur mit Wasser gefüllten Blasenzähler geleitet. Die Bildung von SO_3-Nebeln wird durch feuchtigkeitsgesättigten Sauerstoff wesentlich unterdrückt[4]. Nach Beendigung der Verbrennung wird der abgespülte Spiraleninhalt nach BREWSTER und RIEMANN[5] eingedampft, wobei die Eindampfzeit durch Überleiten eines raschen Luftstromes über das Dampfbad auf 30 min verkürzt werden konnte. In die Abdampfschale wird 0,01 n Natronlauge bis zur Rosafärbung von Phenolphthalein zugefügt. Nach Übertragung der Lösung in einen 50 ml-ERLENMEYER-Kolben wird sie mit der gleichen Menge 95%igen Äthylalkohol ergänzt. Etwa die Hälfte der äquivalenten Menge an 0,01 n $BaCl_2$-Lösung kann rasch auf einmal unter Schütteln zugegeben werden. Dann fügt man 0,2–0,4 mg (eine Mikrospatelspitze)

---

[1] Vgl. diese Z. **129**, 298 (1949).
[2] Analytic. Chemistry **20**, 63 (1948).
[3] Analytic. Chemistry **20**, 85 (1948).
[4] INGRAM, G.: Analyst **69**, 265 (1944).
[5] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 820 (1942).

Dikaliumrhodizonat hinzu und tropfenweise möglichst rasch so viel der $BaCl_2$-Titerlösung, bis etwa 90%, gemessen am Alkaliverbrauch, erreicht sind. Bei diesem Punkte ist die Farbe noch gelb; gibt man mehr $BaCl_2$ zu, so beginnt die kirschrote Färbung zu erscheinen, die beim Umschütteln verschwindet. Man titriert nun tropfenweise weiter und schüttelt nach jeder Zugabe bis zum Verschwinden der roten Farbe. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Rotfärbung bei heftigem Schwenken 30 Sekunden bestehenbleibt. Der Endpunkt ist bei dieser Arbeitsweise mühelos auf 0,05 ml reproduzierbar, ohne daß eine Blindbestimmung nötig wäre. Die Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd-Lösungen als Absorbens und Oxydans bei Schwefelbestimmungen ist möglich. Eine Kontrolle der $BaCl_2$-Zugabe, insbesondere bei Substanzen unbekannten Schwefelgehaltes, durch Vorherbestimmung des Alkaliwertes, ist zweckmäßig.

Bei Substanzen wie etwa Streptamin-sulfat wird direkt ohne Verbrennung titriert: gef. 11,66 und 11,71%; ber. 11,60% S. – Weitere Beispiele: Thioharnstoff: gef. 42,33 und 42,12; ber. 42,12% S. Benzyl-penicillin: gef. 8,89 und 9,04; ber. 8,99% S. Schwefel: gef. 99,82 und 99,77; ber. 100,00% S.

H. Freytag.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Die Analyse wasserlöslicher Chlorhydrine und anderer organischer Chloride entwickelte L. Trafelet[1]. Zugrunde gelegt ist die selektive Hydrolyse mit Alkali und die volumetrische Bestimmung des erhaltenen Alkalichlorids mit $AgNO_3$ nach der Mohrschen Methode. Versuche zeigten, daß Chlorhydrine mit $NaHCO_3$ selektiv zu Glykol und NaCl hydrolysiert werden, während andere aliphatische Chloride, die im Chlorhydrin vorkommen, unangegriffen bleiben. NaOH hingegen hydrolysiert nicht nur Chlorhydrine, sondern auch die aliphatischen Chloride. Es lassen sich demnach nacheinander die anorganischen Chloride ermitteln und dann durch Hydrolyse das Chlorhydrin-Chlor und schließlich das Chlor der anderen aliphatischen Chloride, z. B. Äthylendichlorid, Propylendichlorid, Dichloräthylen, Dichlor-isopropyl-äthylen.

Die Einwaage wird so bemessen, daß nach Verdünnung auf 100 ml 5 ml etwa 0,25 g Chlorhydrin entsprechen. Man pipettiert 5 ml dieser Stammlösung in einen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben, der etwa 50 ml dest. Wasser enthält, und fügt einige Tropfen Phenolphthalein zu. Bei Rosafärbung neutralisiert man mit verdünnter Schwefelsäure gerade bis zum Verschwinden der Farbe und versetzt mit verdünnter Natronlauge bis zur schwachen Rosafärbung, die mit 1–2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure wieder beseitigt wird. Nun gibt man 1 ml einer 5%igen Natriumchromatlösung zu und titriert in üblicher Weise mit 0,1 n $AgNO_3$-Lösung. Man gewinnt (in %) die Menge **A** Chlor: (ml 0,1 n $AgNO_3$ × 0,3546 × 20)/Einwaage. Zur Ermittlung des Chlorhydrin-Chlors (Menge **B**) pipettiert man ebenfalls 5 ml der Stammlösung in einen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler, fügt 50 ml Wasser und 2 g $NaHCO_3$ zu und erhitzt 30 Minuten lang. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur setzt man einige Tropfen Phenolphthalein zu, neutralisiert und titriert wie vor. Die dem Chlorhydrin entsprechende Menge Chlor entspricht (in %) **B–A**.

[1] Analytic. Chemistry **20**, 68 (1948).

Zur Erfassung der anderen organischen Chloride bedient man sich auch 5 ml der Stammlösung, verdünnt sie mit 50 ml dest. Wasser wie vorhin und fügt 10 ml verdünnte Natronlauge hinzu. Dann erhitzt man unter dem Rückflußkühler 1 Stunde. Nach Abkühlung und Neutralisation gegen Phenolphthalein wird titriert. Man erhält **C** % Chlor. Das in den Cl-haltigen aliphatischen Verbindungen enthaltene Chlor entspricht (in %) der Differenz **C—B—A.**

Die Ergebnisse sind zufriedenstellend. Wasserunlösliche Lösungsmittel, in denen das Chlorhydrin gelöst ist, verhindern seine Bestimmung. Überschuß an solchen Solventien verhindert die Reaktion mit wäßrigen Alkalien. Es ergeben sich daher zu niedrige Chlor-Werte Man behilft sich mit Abdestillieren der Lösungsmittel oder der Extraktion des Chlorhydrins mittels Wassers. H. Freytag.

Die Bestimmung von Cyclopropan durch selektive Absorption entwickelten F. R. Brooks, R. E. Murdock und V. Zahn[1] im Zusammenhang mit einer Studie über das Verhalten dieses Kohlenwasserstoffs gegenüber den zur Ermittlung olefinischer Gase verwendeten Absorptionsreagenzien. Dabei wurde festgestellt, daß Cyclopropan nicht durch saures Quecksilber(II)-sulfat[2] absorbiert wird, hingegen rasch von 87%iger Schwefelsäure, die man zur selektiven Absorption von Propylen in Gegenwart von Äthylen benutzt.

Zur Durchführung der Analyse verwendet man ein aus einer in 0,2 ml unterteilten 100 ml-Gasbürette und drei Gaspipetten bestehendes Gerät. Verdrängungsflüssigkeit in der Bürette ist Hg; vor jeder Volumbestimmung wird das Gas mit Wasserdampf gesättigt. Die Pipetten enthalten etwa 180 ml Reagens. Zwei von ihnen sind mit der 87%igen Schwefelsäure gefüllt, die dritte mit dem Hg(II)-sulfatreagens. Die Säure stellt man durch Verdünnen der konzentrierten her. Das Quecksilber (II)-sulfatreagens wird nach Francis und Lukasiewicz[2] bereitet und mit $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ gesättigt[3]. Je nach Zusammensetzung des zu untersuchenden Gases werden zwei Verfahren angegeben.

Propylen, Cyclopropan und inerte Gase enthaltende Gasproben: Das in der Bürette abgemessene Gas wird zur Bestimmung des Propylengehalts fünfmal durch die Hg(II)-sulfat-Pipette geschickt und das Restvolumen gemessen. Man wiederholt die Absorption, bis das Volum konstant geworden ist. Gasproben mit hoher Cyclopropankonzentration geben eine geringe Mitabsorption dieses Kohlenwasserstoffs, wofür eine Korrektion angebracht werden muß. Das Restgas wird nun in die Schwefelsäurepipette geleitet und dies bis zum Konstantbleiben des Restvolums wiederholt.

Ist *im Probegas außerdem noch Äthylen* enthalten, so verfährt man wie beschrieben. Danach wird in der Hg(II)-sulfat-Pipette durch Absorption Äthylen und Propylen gemessen. Andere 100 ml des Gases läßt man zuerst durch die Schwefelsäurepipette zur Bestimmung von Propylen und Cyclopropan. Im Restgas ermittelt man Äthylen. Hohe Äthylengehalte verursachen ebenfalls konstante Mitabsorption, die jedoch gering ist und korrigiert werden kann. Die Ergebnisse sind zufriedenstellend.

H. Freytag.

---

[1] Analytic. Chemistry **20**, 62 (1948).

[2] Francis, A. W., u. S. J. Lukasiewicz: Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 703 (1945).

[3] Davidson, V. M., u. J. S. Anderson: Esso Laboratories, Standard Oil Co. of New Jersey, Louisiana Division, private Mitteilung an die Verfasser.

Gamma-Hexachlorcyclohexan. Unter den fünf isomeren Hexachlorcyclohexanen (α, β, γ, δ, ε) ist das γ-Isomere durch seine hervorragenden insekticiden Eigenschaften ausgezeichnet. Seine Bestimmung in dem Isomeren-Gemisch hat deshalb große praktische Bedeutung. In den letzten Jahren sind mehrere Verfahren zur Durchführung dieser Bestimmung angegeben worden[1].

L. W. Daasch[2] verwendet *die Infrarot-Spektroskopie.* Die Arbeit enthält die Spektra der 5 isomeren Hexachlorcyclohexane und des Heptachlorcyclohexans in dem Bereich von 2 bis 25 mμ. Unter den zahlreichen Banden in jedem der Spektra wählte Daasch die für jeweils ein Isomeres geeigneten charakteristischen Banden aus. Die Maxima dieser Banden liegen für die einzelnen Isomere bei folgenden Werten: α = 12,58 mμ, β = 13,46 mμ, δ = 13,22 mμ, γ = 11,81 und 14,53 mμ, ε = 13,96 mμ. Für die Abhängigkeit der Extinktion dieser Banden von der Konzentration der jeweiligen Isomeren wurden Eichkurven aufgestellt mit Lösungen der reinen α-, γ-, δ-, ε-Isomeren in Schwefelkohlenstoff und des β-Isomeren in Aceton. Da aber auch bei den für die einzelnen Isomere gewählten ausgezeichneten Wellenlängen mit einer geringen Absorption durch die anderen Isomere zu rechnen ist, wurden für jede dieser Analysenlinien auch noch die Eichkurven für die jeweils begleitenden Isomeren aufgestellt, um diese Fremdabsorption als Korrekturen berücksichtigen zu können. Mit diesen Eichkurven ist die Analyse einer üblichen Mischung von etwa 70% α-, 5% β-, 15% γ-, 10% δ- und unter 5% ε-Isomeren durchführbar, bei höheren γ-Gehalten mit geringen Änderungen.

Die Probe, etwa 0,3 g, wird in Schwefelkohlenstoff unter Zugabe von Aceton, je nach Löslichkeit, gelöst und auf 10 ml aufgefüllt. Die bei den angegebenen Wellenlängen gemessenen Durchlässigkeiten werden in die Extinktionen umgerechnet und der annähernde (für alle zu hohe) Gehalt der jeweiligen Isomeren aus den Eichkurven bestimmt. Mit diesen Werten werden aus den Korrekturkurven die jeweiligen Korrekturen abgelesen und abgezogen. Eine zweite Korrektur mit neuen Werten erübrigt sich meist, da sie innerhalb der Versuchsfehler liegt.

Wird die Durchlässigkeit mit $\pm$ 5% gemessen, ist die erreichbare Genauigkeit für nahezu reine Proben der β-, γ-, δ- und ε-Isomeren = $\pm$ 0,5% und für das α-Isomere = 2%. Die üblichen Verunreinigungen stören relativ wenig.

N. R. Trenner, R. W. Walker, Byron Arison und R. P. Buhs[3] beschreiben die Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan durch Infrarotspektroskopie unter Verwendung von γ-Hexachlordeuterocyclohexan als Indikator. Die Probe eines technischen Hexachlorcyclohexans wird in Aceton gelöst, dann mit einer bekannten Menge (etwa 15%) γ-Hexachlordeuterocyclohexan versetzt und nach der Abtrennung der γ-Isomeren das verbliebene Wasserstoff- und Deutero-γ-Hexachlorcyclohexan spektroskopisch

---

[1] Auf den von W. M. Hoskins und A. H. Caldwell (Soap Sannit. Chemicals **23**, 143 (1947)) vorgeschlagenen biologischen Test sei hingewiesen.

[2] Analytic. Chemistry **19**, 779 (1947).

[3] Analytic. Chemistry **21**, 285 (1949).

bestimmt, wobei man aus dem Verlust an Deutero-γ-Hexachlorcyclohexan gegenüber der bekannten zugesetzten Menge den ursprünglich vor der Reinigung vorhandenen Gehalt an Wasserstoff-γ-Hexachlorcyclohexan errechnen kann. Während bei der einfachen Infrarotspektroskopie die Nebenprodukte der Benzolchlorierung stören, ermöglicht es diese Methode durch mehrfaches Umkristallisieren das γ-Isomere erst völlig zu reinigen und auch von den anderen Isomeren zu befreien, bevor es gemessen wird. Hierzu löst man in Dimethylformamid und mißt die Extinktion für das Deutero-γ-Hexachlorcyclohexan bei 13,75 mμ und für das Wasserstoff-γ-Hexachlorcyclohexan bei 11,83 mμ und entnimmt die Mengen aus entsprechenden Eichkurven. Aus diesen Werten kann man dann die ursprünglich in der Probe vorhandene Menge des γ-Hexachlorcyclohexans berechnen. Da die Werte häufig etwas zu hoch gefunden werden, schlägt der Verfasser vor, jeweils 0,5% abzuziehen. Wie aus Beleganalysen hervorgeht, beträgt die erreichbare Genauigkeit dann ± 0,4%. In gewöhnlichem Benzol muß man in wiederholten Operationen die Wasserstoffe durch Deuterium ersetzen (durch Einwirkung von Deuteriumoxyd im Autoklaven), dann wie üblich chlorieren und das γ-Isomere nach R. E. Slade[1] isolieren.

Eine *kryoskopische Methode* zur Bestimmung des γ-Isomeren in technischem Hexachlorcyclohexan beschreiben C. V. Bowen und M. H. Pogorelskin[2]. Wenn man eine bekannte Menge eines Isomerengemisches in einer bekannten Menge des reinen γ-Isomeren löst, ergibt sich eine Erstarrungspunktsdepression, die vom Gehalt der anderen Isomeren abhängt. Wenn die durch das α-Isomere (ebenso β-, δ-, ε-) bewirkte Depression und damit die kryoskopische Konstante des γ-Isomeren bekannt ist, kann man aus der Differenz dieser Depression und der durch die gleiche Menge der Probe bewirkten Depression den γ-Gehalt errechnen.

Bowen verwendet ein Luftbad (Außenmantel 150 × 38 mm, Innenmantel 150 × 20 mm), das in ein Ölbad getaucht wird. In dem Gummistopfen des Luftbades sitzt ein Thermometer mit Zehntelgradeinteilung und ein Spiralrührer aus Glas oder Chromnickeldraht. Das Thermometer, das noch am oberen Ende eingeklemmt ist, wird mit einer Handlupe abgelesen. Als Reagenzien benötigt man reines γ-Hexachlorcyclohexan vom Fp. 112,4° bis 113° und γ-freies α-Isomere vom Fp. 157,5° bis 158°. – Man wägt 10,000 g des γ-Isomeren in das Erstarrungspunktsgefäß ein, bringt im Ölbad zum Schmelzen, hebt etwas heraus und bestimmt unter kräftigem Rühren (100 mal pro Minute) den Erstarrungspunkt. Nun wägt man 0,5000 g des reinen α-Isomeren dazu, schmelzt bei 120°–130° zusammen und bestimmt mehrfach den Erstarrungspunkt, bis konstante Werte vollständige Mischung anzeigen. Aus der gefundenen Erstarrungspunktdepression Δt kann man durch Einsetzen in die Formel $m = \frac{W \cdot \Delta t}{1000 \cdot w \cdot K_f}$ die Anzahl der Mole des α-Isomeren errechnen. In der Formel bedeuten:

m = Anzahl der Mole des Materials, das anders ist als das Lösungsmittel, in 1 g der Lösung.
W = Gramm Lösungsmittel (γ-Isomeres).
w = Gramm gelöster Stoff (α-Isomeres). (In der unten angeführten Formel bedeutet w: Gramm Einwaage der Probe.)
K_f = Kryoskopische Konstante des γ-Isomeren = 16,8.

[1] Chemistry and Industry **64**, 314 (1945).
[2] Analytic. Chemistry **20**, 346 (1948).

In eine neue Einwaage von 10,000 g des γ-Isomeren wägt man nun 0,5000 g der Probe ein, schmelzt zusammen und bestimmt den Erstarrungspunkt mehrfach wie oben. Durch Einsetzen des nun gefundenen Δt in die Gleichung $b = \frac{W \cdot \Delta t}{1000 \cdot w \cdot K_t}$ erhält man, bezeichnet mit b, die Anzahl Mole Hexachlorcyclohexan-Isomere pro 1 g der unbekannten Mischung, die nicht gleich dem Lösungsmittel sind, also die Summe von α-, β-, δ- und ε-Hexachlorcyclohexan. Nach der Formel: (a—b) · 290,8 · 100 = % γ-Isomeres (a = Mole α-Isomeres je g Mischung) erhält man die Menge γ-Hexachlorcyclohexan in 1. Annäherung, die nun in der Formel für b dem Lösungsmittel W zugeschlagen werden muß. So erhält man dann einen neuen Wert für b und damit % γ-Isomeres in 2. Annäherung. Diese Rechnung kann noch fortgesetzt werden, doch verwendet man bei Serienuntersuchungen besser eine Korrekturkurve, welche angibt, wieviel Prozent von jedem in 1. Annäherung gefundenen Prozentgehalt γ-Isomeres abzuziehen ist.

Nach J. B. La Clair[1] kann der Gehalt an γ-Hexachlorcyclohexan *durch Chlorwasserstoffabspaltung* bestimmt werden. Wie schon T. van der Linden[2] und S. I. Cristol[3] feststellten, wird Hexachlorcyclohexan durch alkoholische Lauge unter Abspaltung von 3 Molekülen Chlorwasserstoff in Trichlorbenzol übergeführt. Bei Siedetemperatur ist diese Abspaltung sehr bald vollständig. K. B. Kauer[4] benutzte die recht unterschiedlichen Spaltungsgeschwindigkeiten der einzelnen Isomeren bei 0° C zum Nachweis des ε-Isomeren. La Clair[1] bestimmte die Kurven der Spaltungsgeschwindigkeiten bei 0° C für die reinen Isomeren. Bei der Reaktion von 0,1 g Hexachlorcyclohexan in 50 ml Alkohol mit 10 ml n KOH-Lösung bei 0° sind schon nach 15 Min. aus den α- und δ-Isomeren nahezu 3 Mole Cl′ = etwa 35,5% (theoret. 36,58%) abgespalten, aus dem γ-Isomeren aber erst 22%. Die Abspaltung ist hier erst nach 50 Min. vollständig. Die Differenz der Cl′-Werte nach 50 Min. und nach 15 Min. ist daher eine Funktion des γ-Gehaltes, wobei 13,5% Cl′ 100% γ-Isomerem entsprechen. Diese Funktion, ausgedrückt durch die Gleichung:

8 · (% Cl′ nach 50 Min. — % Cl′ nach 15 Min.) — 8,2 = % γ-Isomere

ergibt nahezu eine Gerade. Das ε-Isomere reagiert noch langsamer als das γ-Isomere, sein Einfluß muß als Fehler in Kauf genommen werden. Das β-Isomere reagiert praktisch noch nicht bei 0°.

Bei der Bestimmung muß man immer von einer genau definierten Menge Gesamt-Hexachlorcyclohexan ausgehen; in technischen Produkten muß daher zunächst der wahre Gehalt an Hexachlorcyclohexan bestimmt werden. Dies kann geschehen, indem man das gesamte gebundene Chlor durch Verbrennung mit Kalk nach R. H. Kimbull u. L. E. Tufts[5] bestimmt. Eine Probe, die etwa 0,15 g Hexachlorcyclohexan enthalten soll, wird in einem Stück Strohhalm (etwa 6 cm lang), der auf der einen Seite zugeknickt ist, eingewogen und zusammen mit einer Mischung von gelöschtem Kalk mit 15% wasserfreiem Calciumnitrat in den unteren Teil eines senkrecht stehenden Verbrennungsrohres eingebracht. Die Mischung wird etwa 7,5 cm hoch eingefüllt, der Rest wird mit Kalk allein aufgefüllt. Der Chlorgehalt des Strohhalms wird in einer

[1] Analytic. Chemistry **20**, 241 (1948).
[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 231 (1912).
[3] J. Amer. Chem. Soc. **69**, 338 (1947).
[4] Ind. eng. Chem. **39**, 1335 (1947).
[5] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **10**, 530 (1938).

Blindprobe bestimmt. Die Verbrennung der Substanz in der Peroxydbombe nach PARR liefert meist etwas zu niedrige Werte. Dagegen kann man es durch HCl-Abspaltung bestimmen: Man kocht 0,1–0,2 g der techn. Mischung in einem 125 ml-ERLENMEYER-Kolben mit etwa 15 ml normaler äthylalkoholischer Kalilauge 20 Min. am Rückflußkühler, kühlt ab, spült die Wände mit Wasser ab, stellt mit Salpetersäure (1 : 3) gegen Phenolphthalein schwach sauer, versetzt mit einem Überschuß an 0,1 n $AgNO_3$-Lösung, 3 ml 10%iger Eisenalaunlösung und 5 ml Nitrobenzol, verschließt, schüttelt und titriert den Silberüberschuß mit 0,1 n Ammoniumrhodanidlösung zurück. $\frac{\text{ml} \cdot 0{,}1\,\text{n}\ AgNO_3 \cdot 0{,}9696}{\text{Einwaage}} = \%$ Gesamt-Hexachlorcyclohexan.

Zur Bestimmung des γ-Isomeren wägt man in zwei 125 ml-ERLENMEYER-Kolben jeweils so viel der Probe ein, als 0,100 g Gesamt-Hexachlorcyclohexan entspricht, löst dann in 50 ml 95%igen Äthylalkohol am Rückflußkühler und stellt mindestens 1½ Std. in Eis, bis der Inhalt 0,0° C hat. Ebenso werden in einem sorgfältig verschlossenen 250 ml-ERLENMEYER-Kolben etwa 100 ml einer äthylalkoholischen KOH-Lösung und dazu eine 10 ml-Pipette auf 0° abgekühlt. Dann pipettiert man in beide 125 ml-ERLENMEYER-Kolben je 10 ml Lauge ein, schüttelt um und notiert die Zeiten. Nach 15 Min. wird die Reaktion im 1. Kolben durch Zugabe von 10 ml Salpetersäure (1 + 3) unterbrochen. Nach 50 Min. unterbricht man im 2. Kolben auf die gleiche Art. In den 1. Kolben kommen 10 ml, in den 2. Kolben 15 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung. Beide Kolben versetzt man noch mit je 2 ml Eisenalaunlösung (10%) und 5 ml Nitrobenzol, verschließt und schüttelt. Hierauf wird mit 0,1 n Ammonrhodanid-Lösung auf den gleichen Endpunkt zurücktitriert. Die Volumendifferenz multipliziert mit 0,3546, dividiert durch 0,1 g Einwaage ergibt die Prozente Chlor. Die Differenz zwischen 50 und 15 Min. mal 8 minus 8,2 ergibt % γ-Isomeres im Gesamt-Hexachlorcyclohexan. Der Wert wird schließlich auf die ursprüngliche Probe umgerechnet. Liegt ein Material zur Untersuchung vor, das zum Verstäuben auf einem Pulver niedergeschlagen ist, wird dieses am besten mit wasserfreiem Äther im Extraktionsapparat ausgezogen. Aceton liefert meist zu hohe Werte. – Bei der Titration nach VOLHARD ist in jedem Fall äußerste Genauigkeit anzustreben. Wird in der Probe freier Chlorwasserstoff vermutet, sind etwa 0,1–1 g der Probe in 25 ml 95%igem Alkohol am Rückflußkühler 10 Minuten zu kochen, abzukühlen, mit einigen ml Salpetersäure zu versetzen und das Chlor nach VOLHARD zu titrieren, um dieses vor der Berechnung des Gesamt-Hexachlorcyclohexans abziehen zu können.

Die Methode versagt bei γ-Gehalten von über 70%. Unterhalb dieser Grenze betragen die Fehler etwa ± 1% γ-Isomeres. Im wesentlichen bedingt durch den wechselnden Gehalt an ε-Isomeren, das mitbestimmt wird, kann der Fehler bis zu 3% ansteigen. Andere Insekticide mit abspaltbarem Chlor, wie DDT oder chlorierte Camphene, dürfen bei der Durchführung der Methode in dieser Form nicht anwesend sein. In Anwesenheit von Schwefel zerstört man das nach Zusatz von 0,1 n $AgNO_3$-Lösung entstandene Silbersulfid durch Aufkochen mit 2 ml konz. Salpetersäure.

Auf die Möglichkeit, γ-Hexachlorcyclohexan *polarographisch* zu bestimmen, weisen K. SCHWABE[1] und H. KELLER[2] hin. G. DRAGT[3] stellte darüber eingehende Versuche an. Verwendet wurde eine H-förmige Zelle nach J. J. LINGANE und H. A. LAITINEN[4] mit einer gesättigten Kalomelelektrode als Hilfselektrode. Die Galvanometerskala umfaßte 20 Mikroampère. Als Elektrolyt diente ein Kaliumchlorid-Natriumacetatpuffer. Der Sauer-

[1] Z. Naturfschg. **3b**, 217 (1948).
[2] Helv. Chim. Acta **29**, 761 (1946).
[3] Analytic. Chemistry **20**, 737 (1948).
[4] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **11**, 504 (1939).

stoff wurde durch Einleiten eines mit Aceton gesättigten Stickstoffstromes ausgetrieben. Gemessen wurde immer bei 25°. Die Mischung der α-, β-, δ- und ε-Isomeren ergibt nur eine geringe Reduktion, die durch Blindversuch bestimmt wird. Das γ-Isomere liefert eine deutliche Stufe, allerdings weniger steil als sonst üblich, weswegen auf die Bestimmung der Halbstufenpotentiale verzichtet wurde. Eine Verunreinigung der technischen Produkte mit Heptachlorcyclohexan (Isomerengemisch vom Schmelzpunkt 85°–86° C, Chlorgehalt 75,9% (theor. 76,3%)), bewirkt eine Verschiebung des Anfangspunktes des Galvanometers und eine Neigungsänderung des Kurvenanfanges, so daß eine reproduzierbare Ablesung der Stufenhöhe unmöglich wird und folgende empirische Methode angewandt wurde: Man legt eine Tangente an den unteren Teil der Kurve (bis 1 Volt gerechnet), zieht bis zum Schnitt mit der 1,4 Voltlinie durch, legt von hier Parallele zur Voltachse bis zum Schnitt mit der 1,7 Voltlinie, worauf sich dann bis zum Kurvenmaximum die Stufenhöhe ergibt, die, um den Blindwert der Mischung an α-, β-, δ- und ε-Isomeren vermindert, aus der Eichkurve für das γ-Isomere den Gehalt an γ in mg liefert.

0,4 g der Probe werden in 80 ml Aceton gelöst und mit Wasser auf 100 ml verdünnt. 10 ml hiervon werden in einem 50 ml-Meßkolben mit 20 ml Aceton-Wasser-Gemisch (60 : 40) und mit 5 ml Natriumacetat-Puffer versetzt und mit Kaliumchlorid-Alkohol-Wasser-Mischung auf 50 ml aufgefüllt. Man leitet in 15 ml der Lösung in der Zelle etwa 15 min Stickstoff ein, mißt und ermittelt die Stufenhöhe wie oben beschrieben. Pufferlösung: Man löst 2 g KCl + 20 g $NaCH_3CO_2 \cdot 3\,H_2O$ in 50 ml Wasser, versetzt mit frisch bereiteter Lösung von 0,1 g Tischlerleim in 20 ml heißem Wasser und füllt auf 100 ml auf. – Kaliumchlorid-Alkohol-Wasser-Mischung: Man löst 0,01 g Tischlerleim in 20 ml heißem Wasser, verdünnt mit Wasser auf 110 ml, fügt 2 g KCl zu und füllt mit Alkohol auf 250 ml auf.

Die Genauigkeit liegt zwischen ± 1 und 3% je nach Gehalt an Heptachlorcyclohexan. Die Methode ist ausgearbeitet für Mischungen mit etwa 13% des γ-Isomeren. Mit entsprechend geänderter Eichung und Zusammensetzung der Blindwertmischung der α-, β-, δ-, ε-Isomeren können aber alle Bereiche erfaßt werden. O. Sauter.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

L. Acker · W. Grütz.

Die polarographische Bestimmung von Zinn in Lebensmitteln und biologischem Material nehmen E. M. Godar und O. R. Alexander[1] in folgender Weise vor: 5–10 g der Probe werden mit 10–15 ml HNO_3 und 2–3 ml H_2SO_4 erhitzt, wobei die HNO_3 jeweils ergänzt wird, bis keine Verkohlung

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 681 (1946).

mehr eintritt. Man fügt 1 ml $HClO_4$ zu und erhitzt weiter bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln. Man versetzt nach Abkühlen mit 15 ml Wasser, füllt in ein Zentrifugenglas um und versetzt mit 1 ml Aluminiumchloridlösung (4,65 g $AlCl_3$ in 250 ml Wasser) und einem Tropfen Methylrot. Mit konz. Ammoniak wird alkalisch gemacht, worauf 0,1 bis 0,2 ml im Überschuß zugegeben werden. Nach Zentrifugieren wird der Rückstand in 2,5 ml Salzsäure (1 : 1) gelöst und mit gesättigter NH_4Cl-Lösung auf 10 ml aufgefüllt. Für die polarographische Messung werden 4–5 ml der Lösung verwendet. Die Apparatur, Meßmethode und Eichung sind im Original eingehend beschrieben. 0,05 mg Zinn in 100 g Substanz sollen noch erfaßt werden. Geringe Mengen an Fe, Cu, Bi, Cd, Hg, Sb, Ni und Co stören nicht. Bei Anwesenheit von Pb überlagert sich dieses im Polarogramm, so daß ein gesondertes Polarogramm in ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von Ammoniumcitrat aufgenommen werden muß, wobei nur die Pb-Stufe zum Ausdruck kommt. L. Acker.

Über den Nachweis synthetischen Fetts sind bis jetzt zwei Verfahren bekanntgeworden. Die Methode von W. Diemair und K. H. Schröder[1] beruht auf der Farbreaktion eines akzessorischen, in der Nonylsäurefraktion der synthetischen Fette enthaltenen Bestandteils mit Furfurol-Salzsäure. Die für diese Substanz, die aus der Metallsalzfällung der Fettsäuren extrahiert werden kann, charakteristische grüne bis blaugrüne Färbung erlaubt Beimengungen von 3% Synthesefett in Naturfett nachzuweisen.

Im einzelnen wird folgendermaßen verfahren: 4 g des zu untersuchenden Fettes werden mit 50 ml 0,5 n alkohol. Kalilauge verseift. Nach Einengen auf etwa ein Drittel des Volumens gibt man 100 ml Wasser von 80° C zu und fällt mit gesättigter Magnesiumsulfatlösung. Nach Abkühlen wird filtriert, das Filtrat angesäuert mit 0,5 ml n H_2SO_4 und mehrmals mit Petroläther ausgeschüttelt. Die vereinigten Petrolätherauszüge werden mit Wasser mehrmals gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Von dem nach Abdampfen des Petroläthers verbleibenden öligen Rückstand werden 2–3 Tropfen in einem Reagensglas mit 1 ml HCl (D = 1,19) versetzt und 1–3 min im Wasserbad von 70° gehalten, bis sich auf der Oberfläche eine ölige Schicht abscheidet. Jetzt gibt man vorsichtig 10 Tropfen Furfurol (Furfurolum sol. spirit. 2%ig [Merck]) zu. Dabei tritt sofort oder nach kurzem Stehenlassen an der Berührungszone eine grüne bis blaugrüne Färbung auf.

Das zweite Verfahren von W. Sandermann[2] gestattet die Erfassung der Isofettsäuren in synthetischen Fetten und bedient sich der Tatsache, daß tertiäre Carboxylgruppen bei Behandlung mit Methanol und p-Toluolsulfonsäure (als Katalysator) nicht verestert werden, während primäre schon innerhalb 5–7 min reagieren.

2 g Fettsäuren werden in 20 ml Methanol mit 8 ml einer 10%igen Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Methanol genau 10 Minuten am Rückfluß ge-

[1] Dtsch. Lebensm.-Rundschau **44**, 23 (1948).
[2] Pharmazie **3**, 211 (1948).

kocht. Die erkaltete Lösung wird mit 0,5 n alkohol. Kalilauge gegen Phenolphthalein neutralisiert, wobei Katalysator und nicht veresterte Säure erfaßt werden. Nach Abzug des Titrationswertes der Katalysatorlösung erhält man den der nichtveresterten Säuremenge entsprechenden Alkaliverbrauch. Der für 1 g berechnete Verbrauch an KOH wird als Restsäurezahl bezeichnet. In dieser Restsäurezahl werden allerdings nur die Isofettsäuren bestimmter Konstitution (nämlich nur diejenigen mit tertiärem Carboxyl) erfaßt, aber ihre Größe kann als Maß für die Menge an Isofettsäuren überhaupt und somit als Kennzahl für die Beurteilung synthetischer Fette dienen. L. Acker.

Die Bestimmung geringer Beimengungen von Milchpulver im Mehl nach E. C. Dawson[1] beruht auf der Tatsache, daß Laktose nur von Saccharomyces fragelis, aber nicht von S. cerevisiae vergoren wird. Der wäßrige Auszug der Substanz wird zur einen Hälfte mit S. cerevisiae, zur andern Hälfte mit dem Gemisch beider Arten fermentiert. Die Zuckerbestimmung in der zweiten Lösung liefert den Blindwert, d. h. die nichtvergärbaren reduzierenden Stoffe. Aus der Differenz der Reduktionswerte beider Lösungen berechnet man die Laktose, deren Menge dann Rückschlüsse auf den Gehalt an Milchpulver gestattet. L. Acker.

Die Bestimmung von Eigelb in Weißei nach I. H. Cook und V. C. Mehlenbacher[2] beruht auf der Farbreaktion des im Eigelb enthaltenen Cholesterins mit Acetanhydrid-Schwefelsäure. 10 g flüssiges Weißei werden zweimal nacheinander mit 10 ml Alkohol, 25 ml Äther und 25 ml Petroläther geschüttelt; die Lösungsmittelschicht wird abgetrennt. Nach Eindampfen der Auszüge nimmt man mit Alkohol auf und verseift mit 50%iger Kalilauge. Das Unverseifbare wird mit Äther aufgenommen und schließlich in Chloroformlösung 5 Min. lang bei 18° mit 2 ml Acetanhydrid-Schwefelsäure (10 ml H_2SO_4 (1,84), 100 ml Acetanhydrid) stehenlassen. Bei 640 mμ wird gegen reines Chloroform gemessen. L. Acker.

Eine colorimetrische Schnellmethode zur Bestimmung von Proteinen in gleichartigen, an Proteinen reichen Nahrungsmittelkonzentraten tierischen Ursprungs nach L. M. Kulberg und P. A. Ssoifer[3] hat die Biuretreaktion zur Grundlage. 0,01–0,1 g der zerkleinerten, trockenen, fettfreien Substanz werden in einem Reagensglas mit 2 ml dest. Wasser im Wasserbad auf 70–75° erwärmt. Nach 2–3 Minuten löst man das Pulver durch Zugabe von 2 ml 0,1 n Natronlauge und erwärmt weitere 2 Minuten. Mit 6 Tropfen 25%iger Essigsäure und 2 ml gesätt. $MgSO_4$-Lösung wird gefällt. Nach 2–3 Min. wird filtriert, der Niederschlag (mit Filter) in einem 25 ml-Meßzylinder mit 15 ml 5%iger NaOH-Lösung geschüttelt bis zu seiner völligen Lösung. Nach Zufügen von 5 Tropfen einer 15%igen $CuSO_4$-Lösung schüttelt

[1] Analyst **69**, 296 (1944); durch Chem. Zbl. Akad Verl. **118**, 949 (1947).
[2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 785 (1946).
[3] Biochimia (russ.) **12**, 1 (1947); durch Chem. Zbl. Akad. Verl. **118**, 1604 (1947).

man noch 2–3 Minuten. Die filtrierte, violette Lösung wird mit einer Vergleichslösung colorimetriert. An Stelle einer (nicht beständigen) Vergleichslösung aus Fleischpulver mit 94% Eiweiß wird eine anorganische Vergleichslösung aus 2,1 ml 15%iger Lösung von $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$, 0,4 ml 40%iger Lösung von $Co\ (NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ und 10 ml dest. Wasser vorgeschlagen. Die Ergebnisse weichen nicht mehr als 4% von den nach der KJELDAHL-Methode erhaltenen ab. Das Verfahren ist jedoch einfacher und schneller. L. ACKER.

Die Luminescenzanalyse zur Untersuchung roher und küchenmäßig zubereiteter Fische schlagen A. A. ADAMOVA und Ss. JE. SPEKTOR[1] vor: Die Untersuchung im UV-Licht gibt je nach dem Frischezustand verschiedene Farberscheinungen, wobei auch der gekochte Fisch die für seinen Zustand vor der Zubereitung charakteristischen Bilder zeigt. Die Kiemen des frischen Fisches leuchten kaum, ebensowenig die Muskeln, die im Schnitt eine grünlich-bläuliche Färbung zeigen. Genau so verhält sich frischer Fisch gekocht. Länger gelagerte, aber noch eßbare Fische leuchten mit intensivem weißem Licht. Bei ersten Anzeichen des Verderbens weisen die Schnittflächen durch die Muskeln leuchtende, kanariengelbe Flecken auf. Bei verdorbenem Fisch erscheinen die Kiemen rotleuchtend, während die Muskeln leuchtend orange Stellen zeigen. Gefrorene Fische liefern etwas abweichende Luminescenzbilder. L. ACKER.

Die Bestimmung von Aneurin (Vitamin B_1) in Lebensmitteln und Vitaminpräparaten liefert nach G. VASTAGH[2] manchmal zu hohe Werte, wenn man bei der Thiochrommethode den aus biologischem Material erhaltenen Extrakt unmittelbar ausschüttelt; andererseits erhält man bei Gegenwart von Proteinen und Polysacchariden zu niedrige Werte, wenn man das Aneurin zuerst an Fullererde adsorbiert. Es wird nun ein Verfahren vorgeschlagen, nach dem Aneurin quantitativ aus dem Fullererdeadsorbat zurückgewonnen werden kann. Dazu wird das Adsorbat eine Stunde mit heißem Methanol extrahiert. Nach Abdampfen des Methanols im Vakuum wird der Rückstand in 10 ml leicht angesäuertem Wasser aufgenommen. Die Oxydation und Ausschüttelung des gebildeten Thiochroms erfolgt in bekannter Weise. Die für die Bestimmung eingewogene Menge an Adsorbat soll etwa 2,5 g enthalten. Da auf diese Weise eine Trennung von Lactoflavin nicht möglich ist, muß in allen Fällen, bei denen mit einem nennenswerten Gehalt an Laktoflavin zu rechnen ist, dessen Wirkung dadurch ausgeschaltet werden, daß gleichzeitig eine zweite Probe angesetzt wird, die zur Zerstörung des Aneurins 16–20 Stunden mit Natriumbisulfit bei $p_H = 4{,}5$ stehenbleibt und dann in gleicher Weise behandelt wird. Vom Adsorbat muß dann jedoch eine größere Menge eingewogen werden entsprechend der zu erwartenden geringeren Fluorescenz. Diese Fluorescenz wird dann in Abzug gebracht. L. ACKER.

[1] Hygiene und Sanitätswesen (russ.) **12**, Nr. 4, 41 (1947); durch Chem. Zbl. Akad. Verl. **118**, 1341 (1947).

[2] Magyar Gyógyszerésztudományi Tarsasag Ertesitöje **20**, 115 (1944); durch Chem. Zbl. **115**, II, 969 (1944).

Die chromatographische Bestimmung von Vitamin A in Futtergemischen nach M. L. Cooley, I. B. Christiansen C. H. Schroeder[1] gestattet die Trennung des Vitamins A und des Carotins von andern störenden Begleitsubstanzen. Als Adsorptionsmittel dient hochgereinigtes, feingemahlenes Natriumcarbonat in einer Säule von 25 cm Länge und 3,8 cm Durchmesser. Es werden 20 g Futtermittel mit 5–10 g Hyflo Super Cel in 100 ml Petroläther 5 min gemischt, durch die Säule gesaugt und mit Petroläther eluiert. Die Auswertung der mit $SbCl_3$ erhaltenen Farbreaktion erfolgt spektrophotometrisch. L. Acker.

In der chemischen Bestimmung von Gesamt- und γ-Tocopherol verwenden M. L. Quaife und P. L. Harris[2] die *Molekulardestillation als Stufe* und umgehen somit die Verseifung. Sie beschreiben eine kleine Apparatur, die mehr einer Sublimationsapparatur gleicht, in der sie aus 1 g Fett innerhalb von 30 min bei 215–220° und mindestens 10^{-3} mm die Gesamtmenge an Tocopherolen abtrennen. Zugesetzte Mengen an γ-Tocopherol in Höhe von 0,006 bis 0,2% wurden quantitativ wiedergewonnen. Die Tocopherole werden mit Chloroform von der Kühlfläche abgespült und in bekannter Weise bestimmt. L. Acker.

Über die polarographische Bestimmung von freier und gebundener Ascorbinsäure in Pflanzen berichtet H. Hasselbach[3]. E. Kodiček u. K. Wenig[4] stellten bereits fest, daß Ascorbinsäure in Pufferlösungen eine anodische Stufe verursacht, die mit der Konzentration linear anwächst. Um die Oxydation der Ascorbinsäure durch den Luftsauerstoff möglichst hintanzuhalten, arbeiten die Autoren in einem Phosphatpuffergemisch von p_H 7, K. Schwarz[5] verwendet ein Acetat-Essigsäuregemisch von p_H 5,3.

Diese Arbeitsweise versagt nach den Untersuchungen von Hasselbach bei den meisten Gemüsen. Verschiedene Gemüsearten wie Möhren, Spinat, Kohlrabiknollen und Kohlrabiblätter geben an dasselbe Lösungsmittel mehr oder weniger, manchmal auch gar keine Ascorbinsäure ab. Diese scheint verschieden stark gebunden zu sein und kann sich daher einer Extraktion zum Teil oder ganz entziehen. Die Zeit der Ernte der Pflanzen, ob Frühjahr oder Herbst, übt einen Einfluß auf die Extrahierbarkeit aus.

Bei den meisten Pflanzen führt Mörsern mit heißer 0,1 n Schwefelsäure oder heißer 2%iger Metaphosphorsäure zu guten Ascorbinsäurewerten. Auch Überchlorsäure, Milchsäure, Citronensäure, Ameisensäure sind anwendbar. Am sichersten wirkte Mörsern mit heißer Schwefelsäure oder Metaphosphorsäure bei Gegenwart von Quarzsand. Heiße Salzsäureextrakte ergaben keine einwandfreien polarographischen Ergebnisse, da Chloride in saurer Lösung bei gleichem Potential wie Ascorbinsäure auch ihrer Konzentration proportionale Stufen ergeben.

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **17**, 689 (1945).
[2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 707 (1946).
[3] Z. Pflanzenernähr., Düngg u. Bodenkunde **39** (84), 27–35 (1947).
[4] Nature (London) **142**, 35 (1938).
[5] Diese Z. **115**, 161 (1938).

Ausführung der polarographischen Bestimmung: 5 g zerkleinerte Pflanzen werden mit heißer 2%iger Metaphosphorsäure oder Schwefelsäure überdeckt, nach 5 min mit Quarzsand zerrieben und 5 min später durch ein Tuch abgepreßt. Der Extrakt wird auf ein von Ascorbinsäuregehalt und Galvanometerempfindlichkeit bestimmtes Volumen aufgefüllt. Ein Becherglas, gefüllt mit 1 ml Extrakt, 2 ml molarer Natriumacetatlösung und 1 ml Quecksilber als Bodenelektrode, wird so unter die Quecksilber-Tropfelektrode gestellt, daß diese in die Lösung taucht. Die Galvanometerausschläge unterhalb der durch Einstellen der Lichtmarke erhaltenen Null-Linie, entsprechen kathodischer, die oberhalb anodischer Polarisation der Tropfelektrode. Die Spannung am potentiometrischen Meßdraht beträgt 2 Volt.

Der Wendepunkt der Stufe (Inflexion), welcher zugleich ihr Mittelpunkt ist, gibt die Stufenhöhe in cm an (auf der Ordinate), die mg Ascorbinsäure werden auf der Abzisse abgelesen.

Für die Eichkurve wird synthetische Ascorbinsäure in der gleichen Säure wie die der Analysenlösung gelöst. 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 und 0,5 ml einer 30 mg %igen synthetischen Ascorbinsäurelösung werden zu 2 ml Natriumacetatlösung gegeben und mit Säure auf 3 ml ergänzt. Die Stufenhöhe der leeren Lösung (Säure + Natriumacetat) muß in jedem Fall abgezogen werden.

In verschiedenen Extraktionsmitteln wie Salzsäure, Essigsäure, Schwefelsäure und Metaphosphorsäure (mit und ohne Quarzsand) wurden Ascorbinsäurestufen von Möhren, Kohlrabiknollen und -blättern gemessen. Essigsäure ergab nur bei Kohlrabiknollen Stufen. Schwefel- und Metaphosphorsäure (mit Quarzsandmörserung) geben bei allen 3 untersuchten Pflanzen die besten Stufen. Die Schwefelsäure- und Metaphosphorsäurestufen haben zwar gleiche Höhe, geben aber nach Abzug der Eichkurvenwerte verschieden hohe Ascorbinsäurewerte. Mit Metaphosphorsäure ist nur freie, mit Schwefelsäure freie und gebundene Ascorbinsäure meßbar. Die Metaphosphorsäure fällt die an Eiweiß gebundene Ascorbinsäure und liefert daher niedrigere Werte; durch Schwefelsäure wird Hydrolyse von Eiweiß bewirkt und damit eine polarographische Bestimmung möglich.

Aus dem Polarogramm und den dazugehörigen Eichkurven ergeben sich folgende Werte für die freie und gebundene Ascorbinsäure (A.):

	Schwefelsaurer Extr. (freie + geb. A.)	Metaphosphors. Extr. (freie A.)	Differenz (geb A.)
Möhre	5,4 mg-%	4,5 mg-%	0,9 mg-%
Kohlrabiknolle	48,1 mg-%	42,7 mg-%	5,4 mg-%
Kohlrabiblatt	81,0 mg-%	69,0 mg-%	12,0 mg-%

Walter Grütz.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius · H. Freytag · L. Acker · W. Grütz.

Literatur. R. Lüde: *Die Gewinnung von Fetten und fetten Ölen*, XI, 235 Seiten mit 62 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1948. Preis geb. DM 15,—.

Die erste Auflage dieses als Band 47 der von B. Rassow herausgegebenen *Technischen Fortschrittsberichte* erschienenen Buches ist an dieser Stelle[1] besprochen und empfohlen worden. Da die neue Auflage nur unwesentliche Änderungen und Ergänzungen aufweist, muß der Hinweis auf ihr Erscheinen genügen. R. Fresenius.

Über die neuesten chemischen Untersuchungen einiger Budapester Thermalquellen berichten E. Schulek und P. Rózsa[2]. Die Bestimmung von *Sulfid* und COS erfolgte jodometrisch unter Benutzung von 0,01 n $KH(JO_3)_2$ Lösung im Überschuß und Rücktitration mit Thiosulfat. In der mit Natronlauge versetzten Wasserprobe ergibt sich auf diese Art der *Gesamtschwefel*. Salzsäure verhindert fast gänzlich die Oxydation von COS, so daß die Sulfid-Bestimmung möglich ist. *Thiosulfat* kann erfaßt werden, nachdem man H_2S und COS in Gegenwart von Borsäure durch Kochen oder mittels eines CO_2-Stromes verjagt hat. Die untersuchten Thermalwässer enthielten aber kein Thiosulfat. Zur Bestimmung von *Fluorid* und *Borat* werden die gewogenen und alkalisch gemachten Wasserproben zur Trockne eingedampft, der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und mit HCl neutralisiert. 10 ml der Lösung destilliert man dann nach Zugabe von 15 g $ZnCl_2$ und Methanol (20 ml) ab, ohne die Temperatur über 100° C steigen zu lassen. Die Destillation wird nach Zufügung von jeweils 10 ml Methanol neunmal wiederholt. Die vereinigten Destillate verdampft man nach Zugabe von KOH zur Trockne. Die Borsäure-Titration erfolgt in üblicher Weise nach Zugabe von Mannit. Das im Destillationsrückstand enthaltene Gesamtfluor wird nach Zugabe von SiO_2 und etwas Wasser als H_2SiF_6 mit einem Wasserdampfstrom bei 160–180° C übergetrieben. Das mit NaOH neutralisierte Destillat (300 ml) wird zur Trockne gebracht. Um die kleinen Mengen in das Destillat übergegangenen Zinkchlorides auszufällen, wird CO_2 übergeleitet. Im Trockenrückstand bestimmten Vff. das Fluor als PbClF, das nach Volhard titriert wurde. Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß in dem untersuchten Thermalwasser auf diese Art nur kleine Fluor-Mengen quantitativ überdestilliert werden konnten. Größere Wasserproben liefern zu niedrige Werte. Vermutlich ist hierfür die in den Thermalwässern anwesende Metakieselsäure verantwortlich. Die Fluorkomplexe mit Bor und Silicium und anderen Elementen besitzen hinsichtlich der (in Budapest noch nicht beobachteten) Zahnschmelzfleckenkrankheit physiologische Bedeutung. Das Jodid wurde nach dem (etwas modifizierten) Verfahren von L. W. Winkler ermittelt. H. Freytag.

[1] Vgl. diese Z. **127**, 65 (1944).

[2] Hidrol. Közlöny **27**, Nr. 5–8 (1947), Sonderdruck 11 Seiten.

Eine **Bestimmung von Glycerin in Gärungsrückständen** empfehlen Ph. J. Elving, B. Warshowsky, E. Shoemaker und J. Margolit[1]. Das Prinzip dieses Verfahrens beruht auf der Oxydation des Glycerins zu Formaldehyd mittels Perjodsäure. Zur Entfernung störender Substanzen wird mit Kalk und Äthanollösung geklärt. Die Ermittlung des Formaldehyds ist polarographisch oder nach der Sulfitmethode mit anschließender elektrometrischer Titration möglich, die für Reihenuntersuchungen die beste ist.

Klärung: Die etwa 150 mg Glycerin enthaltende Probe wird im 50 ml-Meßkolben bis zur Marke mit dest. Wasser verdünnt. 10 ml dieser Stammlösung gibt man zu 1 g CaO, das sich in einem Erlenmeyer-Kolben befindet, und erwärmt auf dem Wasserbade 30 Minuten lang auf 50° C. Dann fügt man 50 ml 95%igen Äthylalkohol zu, rührt um und dekantiert durch einen Büchner-Trichter, leicht saugend unter Verwendung eines feinen Filterpapiers. Der Rückstand wird fünfmal mit je 5 ml CaO-gesättigtem Äthanol (95%) gewaschen. Waschflüssigkeit und Filtrat werden vereinigt und in ein 250 ml-Becherglas mit dreimal 7 ml dest. Wasser übergespült. Zum Gemisch fügt man 1 ml einer 30%igen Natronlauge und engt auf dem Wasserbade auf etwa 20 ml ein. Die Lösung wird gegen Methylrot mit 2n Schwefelsäure neutralisiert; vom Indikator sind nur 1–2 Tropfen zu verwenden, da ein Überschuß bei der Oxydation stört. Die Lösung überträgt man schließlich in einen 100 ml-Kjeldahl-Kolben und verdünnt mit etwa 50 ml Wasser.

Oxydation: 5 ml der 0,5 n Perjodsäure werden der Lösung im Kjeldahl-Kolben zugesetzt, der an das Destillationsgerät angeschlossen wird. Das Destillat fängt man in einer Vorlage in 50 ml Wasser auf. Der Kühler muß etwa 2 cm in das Wasser eintauchen. Man erwärmt zuerst den Inhalt des Kjeldahl-Kolbens vorsichtig und destilliert dann (3–4 ml je min) bis auf 5 ml ab. Die weitere Behandlung ist dann die übliche.

Titration: Sobald die Jodfarbe im Destillat sichtbar wird, bringt man sie mittels vorsichtiger Zugabe von 0,1 n Thiosulfatlösung zum Verschwinden. Dann neutralisiert man sorgsam das ameisensäurehaltige Destillat mit 0,1 n Natronlauge bis zum p_H-Wert 9,3 (elektrometrische Bestimmung; Beckmann-p_H-Meßgerät und Glaselektrode). Zum Gemisch fügt man sonach 25 ml einer 12%igen Na_2SO_3-Lösung zu und titriert das freigewordene Alkali potentiometrisch mit 0,1 n HCl auf das Anfangs-p_H von 9,3 zurück. Thymolblau kann zur leichteren Erkennung des Endpunktes zugefügt werden. Im Blindversuch wird der HCl-Verbrauch der gleichen Menge dest. Wassers bestimmt und vom Verbrauch der Probe abgezogen.

$$\% \text{ Glycerin} = \frac{\text{ml verbr. HCl} \times \text{Säurenormalität} \times 4{,}605}{\text{aliquoter Teil der Einwaage}}$$

Polarographische Bestimmung: Das Formaldehyddestillat überträgt man in einen 250 ml-Meßkolben, so daß das Gesamtvolumen 225 ml nicht übersteigt. Man fügt 25 ml n LiOH-Lösung in 0,1 n LiCl-Lösung zu und verdünnt zur Marke. Die Mischung ist dann an LiOH 0,1 n und an LiCl 0,01 n. Zelle und Elektrode werden mehrmals mit diesem Lösungsgemisch gespült, die Zelle wird gefüllt und nach Erreichung konstanter Temperatur polarographiert. Man benutzt eine tropfende Hg-Kathode und eine ruhende Hg-Polanode. Das Galvanometer wird abwechselnd bei —1,40 und —1,63 Volt abgelesen. Die Differenz beider Ablesungen entspricht der Höhe der Formaldehydstufe (Diffusionsstrom). Ein Vergleich mit einer Formaldehyd-Lösung von nahezu gleicher Konzentration ist erforderlich. Es sind dann

$$\% \text{ Glycerin} = \frac{H_f \cdot V_s \cdot C_s \cdot 153{,}4}{H_s \cdot S},$$

[1] Analytic. Chem. **20**, 25 (1948).

worin bedeuten: H_f die Formaldehydstufenhöhe der Probe, H_s die Stufenhöhe der Vergleichsformaldehyd-Lösung, V_s das Volumen der benutzten Standard-Stammlösung, C_s mg Formaldehyd je ml der Standard-Stammlösung, S das Gewicht des aliquoten Einwaagenanteils in mg.

Das Verfahren wurde an synthetischen Gemischen von Glycerin-Wasser und Glycerin-Glucose-Wasser geprüft und ergab mit den Sollwerten innerhalb enger Grenzen übereinstimmende Zahlen. Weinproben lieferten folgende Werte: Ein Muskatellerwein 0,75, 0,71, 0,71 und 0,79%, ein Sherrywein 0,89 und 0,86% Glycerin. H. Freytag.

Die Bestimmung von Persulfat in Latex-Polymerisationsemulsionen untersuchten nach drei Methoden I. M. Kolthoff, L. S. Guss, D. R. May und A. I. Medalia[1]. Es handelt sich um die Bestimmung kleiner Persulfatmengen (0,1 bis 0,2%), die als Katalysator der Polymerisation von Butadien, Styrol oder von beiden in Emulsion mit Seifenlösung angewendet werden.

1. *Die Fe(II)-Methode.* – Reagenzien: **I.** 0,005 mol Ce(IV)-sulfatlösung. Die Lösung von Ce(IV)-ammoniumsulfat-dihydrat (63 g) erfolgt in 50 ml konz. Schwefelsäure, die mit 500 ml Wasser verdünnt werden; nach dem Rühren wird filtriert, auf Raumtemperatur abgekühlt und auf 1 Liter verdünnt. 100 ml dieser Stammlösung werden mit molarer Schwefelsäure auf 2 Liter verdünnt. – **II.** 0,007 mol Fe(II)-sulfat. 28 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ (oder 39 g $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$) werden einer Lösung von 30 ml konz. Schwefelsäure in 500 ml Wasser zugegeben. Nach Abkühlung wird auf 1 Liter mit Wasser verdünnt und von dieser Stammlösung werden 140 ml auf 2 Liter aufgefüllt. – **III.** 0,0005 mol Fe(II)-Phenanthrolin-Indikator. 0,174 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$, in 20 ml Wasser gelöst, werden mit 0,371 g o-Phenanthrolinhydrat versetzt. Nach völligem Lösen ergänzt man auf 25 ml und verdünnt auf das 100fache. – **IV.** 0,1 n arsenige Säure. Man löst 0,2472 g reines trockenes As(III)-oxyd in 20 ml n Natronlauge, fügt n Schwefelsäure bis gerade zur sauren Reaktion zu und verdünnt mit Wasser genau auf 500 ml. Titerstellungen: Genau 10 ml **IV** versetzt man mit 10 ml 6 n Schwefelsäure und verdünnt auf 100 ml. Nach Zugabe von 3 Tropfen 0,01 mol Os-tetroxyd-Lösung (als Katalysator) und von 2 ml **III** wird mit **I** auf Farblos titriert. Zur Feststellung der Indikator-Korrektur fügt man 2 ml **I** zu 100 ml Wasser und titriert zum gleichen Endpunkt. Dieser Wert wird vom vorigen abgezogen. Zur Titerstellung der Eisen(II)-Lösung gibt man 10 ml **II** in einen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben, der 10 ml 6 n Schwefelsäure und 100 ml Wasser enthält. Nach Zufügung von 2 ml **III** wird mit **I** auf Farblos titriert. Die Einstellung ist täglich vor jeder Bestimmung erforderlich.

Zur Persulfatbestimmung werden 5 g Latex im 100 ml-Becherglas eingewogen und nach dem Versetzen mit 10 ml Wasser durch Zugabe von 1 ml 6 n Schwefelsäure koaguliert, unter starkem Rühren bis zum Klarwerden der überstehenden Flüssigkeit und Ausdrücken des Koagulats. Die Flüssigkeit wird in einem 250 ml-Kolben filtriert. Becher und Koagulat werden gründlich gewaschen. Nach Zugabe von 10 ml 6 n Schwefelsäure wird mit Wasser auf 100 ml ergänzt und 10 Minuten lang Stickstoff durchgeleitet. Dann setzt man 10 ml **II** und etwa 0,5 g $NaHCO_3$ zu, leitet weitere 20 Minuten Stickstoff durch und titriert nach Beifügung von 2 ml **III** mit **I**. Wird die Analyse rasch ausgeführt, so kann auf die Entfernung der Luft verzichtet werden. Man findet mg Persulfat = 135 $(V_0 - V)N$, worin V_0 die 10 ml **II** äquivalente Anzahl ml **I**, V die bei der Titration verbrauchten ml **I** und N die Normalität der **I**-Lösung bedeuten.

Das Filtrat der angesäuerten peroxyd-haltigen Seifenlösungen liefert nach der Fe(II)-Methode hohe Persulfatwerte. Der Ausschluß der Luft während der Persulfat-

[1] J. Polymer. Sci. **1**, 340 (1946).

reduktion vermindert, aber beseitigt nicht den Fehler. Offenbar besitzt in solchen Fällen das Filtrat Fe (II)-oxydierende und die durch die Luft erfolgende Oxydation zumindest begünstigende Substanzen. Die Wirkung auf die Persulfatbestimmung nimmt mit steigendem Peroxydgehalt der Seife, jedoch nicht linear zu. Dabei handelt es sich jedenfalls um wasserlösliche Fettsäuren-Peroxyde oder deren Zersetzungsprodukte. Für die Praxis sind solche Störungen der Persulfatermittlung in Seifengegenwart unerheblich, wenn gute Qualitäten von Handelsseifen und Fettsäuren verwendet werden (wenig ungesättigte Verbindungen) und in Abwesenheit der Luft gearbeitet wird.

2. *Colorimetrische Methode.* – Sie wird von den Verff. ausführlich behandelt, aber auf Grund ihrer Umständlichkeit nicht zum praktischen Gebrauch empfohlen. Sie beruht auf der quantitativen Oxydation der technisch reinen Leukobase des Wollgrün BSMA und der colorimetrischen Erfassung der Farbstoffbildung. Die betreffenden Lösungen müssen mit Cu-freiem Wasser bereitet werden, außerdem ist in Stickstoffatmosphäre zu arbeiten. Die Genauigkeit beträgt 5%.

3. *Die polarographische Methode.* – Reagenzien: **V.** 6 n Schwefelsäure. **VI.** 0,1%ige Lösung des Natriumsalzes des Methylrots. **VII.** Eine täglich frisch zu bereitende, bei 0° C aufzubewahrende 0,02%ige Lösung von Kaliumpersulfat in Wasser. – Die Vorbereitung der Latexeinwaage erfolgt ähnlich wie bei der 1. Methode, indem sie mit der doppelten Menge Wasser versetzt wird und man mit **V** unter tropfenweiser Zugabe koaguliert. Nach dem Verdünnen des Filtrats auf 100 ml stellt man die Vergleichslösung her durch Versetzen von 25 ml **VII** mit 1 ml **V** und Ergänzung auf 100 ml mit Wasser. Zur Bestimmung fügt man der betreffenden Flüssigkeit einen Tropfen **VI** zu und verbindet die Zelle mit der gesättigten Kalomelbezugselektrode. Man wendet ein Potential von +0,25 Volt an und mißt den Strom oder liest aus einem Polarogramm die Stromwerte bei +0,25 Volt gegen die gesättigte Kalomelelektrode ab. Durch die Lösung kann 15 Minuten lang Stickstoff geleitet werden; die Strommessung erfolgt während des Überleitens des Stickstoffs über die Lösung. Die Berechnung wird nach dem Ausdruck

$$C = C_{St} \cdot \frac{i_x - i_r}{i_{St} - i_r}$$

vorgenommen. Darin bedeuten i_x den mit der Latexlösung gewonnenen Strom, i_{St} den der Vergleichslösung, i_r den Reststrom der Blindlösung, C_{St} die Persulfatkonzentration der Vergleichslösung und C die gesuchte Persulfatkonzentration.

Ein Vergleich der Stromspannungskurven reiner Persulfatlösungen und solcher von seifenhaltigen Filtraten ergibt für diese eine zwischen —0,1 und —0,8 Volt befindliche Einsenkung des Kurvenverlaufs. Auch nach 12stündigem Erhitzen der peroxydhaltigen Seife mit Persulfat und Ansäuern zeigt sich diese Erscheinung. Die Ursache ist unbekannt. Bei der Bestimmung stört es nicht, weil die Einsenkung bei einem negativeren Potential auftritt, als dem, das bei der Bestimmung angewendet wird. Die Genauigkeit der sehr einfachen Methode beträgt 1–2%. H. Freytag.

Die colorimetrische Bestimmung von p,p′-DDT in technischem DDT nach S. W. Chalkin[1] beruht auf der Beobachtung, daß p, p′-DDT eine viel stärkere Gelbfärbung beim Erhitzen mit Eisessig und konz. H_2SO_4 gibt als o, p′-DDT selbst. Es werden 0,06 g der Probe zu 250 ml in Eisessig gelöst. Davon werden 2 ml in einem Reagensglas mit 10 ml konz. H_2SO_4 versetzt und abgekühlt. Danach wird das Glas 10 Min. in ein siedendes

[1] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **18**, 272 (1946).

Wasserbad eingehängt. Nach Abkühlen bestimmt man die optische Dichte spektrophotometrisch bei 435 mμ. Die Genauigkeit wird mit ± 1% angegeben. L. Acker.

Über die Bestimmung kleiner Ammoniakmengen in kleinen Mengen Pflanzennährlösung mit Hilfe des Pulfrich-Photometers berichtet F. W. Kunstmann[1]. Zur Durchführung der colorimetrischen Bestimmung diente Nesslers Reagens DAB 6 der Firma Schering AG, Berlin. Photometriert wurde mit Filter S 43. Versuche mit reinen Ammoniumchloridlösungen ergaben bei Anwendung von 0,2 ml (nicht weniger) des unverdünnten Reagenses auf 5 ml Standardlösung lineare Abhängigkeit der Extinktionswerte von der Ammoniumkonzentration. Die Werte sind im Mittel auf ± 0,57 %, also durchaus befriedigend, reproduzierbar. Die kleinste bestimmbare Menge ist 0,1γ N/ml. 0,05 γ N/ml sind noch qualitativ zu erfassen.

Lösungen von NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2C_2O_4$ und NH_4OH ergaben die gleichen Resultate wie die Ammoniumchloridlösungen. Das Verfahren ist unverändert auch für Pflanzennährlösungen anwendbar. In den Lösungen vorhandene Ionen beeinflussen die Bestimmung nicht, nur Magnesium stört, da es als $Mg(OH)_2$ ausfällt. Man beseitigt es durch Vorbehandeln mit n Natronlauge, Zentrifugieren und Absaugen der überstehenden klaren Lösung. W. Grütz.

Über die Cystinbestimmung in Pflanzensubstanzen stellte Hertha Benischke[2] Untersuchungen an. Cystin, eine am Eiweißaufbau beteiligte Aminosäure von der Formel $\begin{matrix} S—CH_2—CH(NH_2)COOH \\ | \\ S—CH_2—CH(NH_2)COOH \end{matrix}$ läßt sich nach diesen Untersuchungen in Gegenwart von Kohlehydraten und anderen Begleitstoffen wie Huminen, Tryptophan und Tyrosin nicht genau und einwandfrei auf colorimetrischem Wege bestimmen. Die Entfernung dieser störenden Stoffe nach verschiedenen Methoden, wie z. B. durch Ausäthern bei p_H 3 oder durch Verdauung der Kohlehydrate mit Diastase, führte zu keinen brauchbaren Ergebnissen. Eine quantitative Bestimmung des Cystin ist überhaupt nicht möglich, wenn man die ganze Pflanzensubstanz der Hydrolyse unterwirft, weil es leicht zerstört wird. Nach der Extraktion der Proteine mit spezifischen Lösungsmitteln nach F. A. Csonka[3], dem Ansäuern und Hydrolysieren kann dagegen Cystin nach der am besten geeigneten colorimetrischen Methode von Sullivan[4] quantitativ bestimmt werden. Sie beruht auf der Reduktion von Cystin zu Cystein, $SH—CH_2—CH(NH_2)COOH$, durch Natriumcyanid und Hervorrufung einer roten Farbe mit 1,2-Naphtochinon-4-sulfosaurem Natrium in Gegenwart von Sulfit im alkalischen Bereich. Es wird eine an verschiedenen Pflanzen

[1] Z. Pflanzenernähr., Bodenkunde **43**, 67 (1949).
[2] Z. Pflanzenernähr., Bodenkunde **41**, 42 (1948).
[3] J. biol. Chem. **17**, 281 (1932); **118**, 147 (1937).
[4] Sullivan, M. H., u. W. C. Hess: Public Health Rep., Washington, **1929**, 1599.

wie Erbsen, Mais, Weizen, Hafer, Kartoffeln und Rotklee erprobte, spezifische Methode zur Bestimmung der verschiedenen Eiweißstoffe, welche Cystin enthalten, angegeben. Nachstehend ein kurzer Auszug aus der ausführlichen Arbeitsvorschrift:

5–20 g Pflanzensubstanz werden mit spezifischen Lösungsmitteln mehrmals extrahiert. Für Globuline wird 1%ige Natriumchloridlösung angewendet, für Prolamine 60%iger Alkohol und für Gluteline 0,2%ige Natronlauge. Die Extrakte werden mit 20%iger Salzsäure angesäuert, um eine Zersetzung des Cystins bei dem darauffolgenden Eindampfen zu verhindern; dann wird 1 Stunde bis fast zur Trockne erhitzt. Nach höchstens 6-7stündiger Hydrolyse wird filtriert, die Salzsäure abgedampft und der Rückstand in einen Meßkolben übergespült. Eine Entfärbung der mehr oder weniger gefärbten Hydrolysate ist nicht erforderlich, dagegen muß stark mit Wasser verdünnt werden. Die Einwirkung anderer Aminosäuren wird durch Zugabe von Glykokoll als Puffer ausgeschaltet. Der Arbeitsgang ist folgender:

Man setzt von jeder Analysenlösung drei Proben an: Zwei Parallelen und eine Blindlösung, um die Eigenfarbe beim Colorimetrieren zu eliminieren. In 25 ml-Meßkolben werden eingefüllt:

5 ml Glykokollpuffer (1); 2 ml Natriumcyanidlösung (2); x ml Natronlauge (3 bzw. 6) zur Erreichung des gewünschten p_H von 9,5 bzw. 12,5; 4 ml Analysenlösung; 10 Minuten stehenlassen. 1 ml Lösung von naphtochinon-sulfosaurem Natrium (4) (Blindlösung ohne!) 5 Minuten stehenlassen. 5 ml Natriumsulfitlösung (5); 5 ml Natronlauge (6); y ml Natronlauge (6 bzw. 3) 20 Minuten stehenlassen. 1 ml Natriumhypodisulfitlösung ($Na_2S_2O_4$) (7) Blindlösung ohne!). Mit Wasser zur Marke auffüllen, 10 Minuten warten bis zur Messung.

Zusammensetzung der Lösungen nach J. W. H. Lugg[1]:

1. m Glykokoll-Puffer in 0,4 m tertiären Natriumcitrat: 7,5 g Glykokoll und 14,3 g $C_6H_5O_7Na_3 + 5{,}5\ H_2O$ werden in 50 ml H_2O und 25 ml Lösung 3 gelöst und auf 100 ml verdünnt.
2. m Natriumcyanidlösung in 0,1 n Natronlauge.
3. n Natronlauge.
4. 0,02 m Lösung von 1,2-Naphtochinon-4-sulfosaurem Natrium (frisch herstellen).
5. 0,5 m Natriumsulfitlösung in 0,5 n Natronlauge.
6. 2,5 n Natronlauge.
7. 0,1 m Natriumhypodisulfitlösung ($Na_2S_2O_4$) in 0,5 n Natronlauge (frisch herstellen).

Die Hydrolysate werden als Vergleichslösung benutzt, um die Eigenfärbung zu eliminieren. Eine p_H-Erniedrigung von 0,5 vermindert die Färbung um 20–30%. Auftretende Farbvertiefung kann von der bei zu starkem Schütteln untermischten Luft herrühren.

---

[1] Biochemic. J. **26**, 2161 (1932); **27**, 668 (1933); vgl. auch diese Z. **100**, 51, 53 (1935).

Bei jedem Ansatz der SULLIVAN-Methode ist eine Standardkurve mit anzusetzen, da die Farbwerte schwanken. Zu vergleichende Lösungen sind gleichzeitig zu messen.

Störend wirken größere Mengen Aldehyde und Zucker, sowie Ammoniak durch grünlich-braune Färbung. Entfettung der Pflanzensubstanz bringt keine Vorteile. Eine Prüfung der Extraktionsrückstände auf Cystin blieb negativ. W. GRÜTZ.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

R. FRESENIUS.

Literatur. FR. FISCHLER: *Anleitung zur Harnuntersuchung.* Zweite verbesserte Auflage. VIII, 105 Seiten mit 30 Abbildungen. Verlag von J. F. Bergmann, München 1948. Preis kart. DM 4,80.

Die vorliegende Anleitung bringt in knappen klaren Ausführungen zunächst allgemeine Bemerkungen zur Harnuntersuchung und bespricht die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Harns. Den Hauptteil des Buches „Spezielle Untersuchungen des Harns auf krankhafte Beimengungen (Eiweiß, Blut, Zucker, Ketonkörper, Gallenfarbstoffe und Gallensäuren)" läßt erkennen, daß der Verfasser sich auf reiche Erfahrungen in der Harnuntersuchung und im Unterricht stützt. Die Abschnitte „Gelegentlich wichtige Harnreaktionen", die unorganisierten Niederschläge des Harns und „Zufällige Harnbestandteile (Gifte, Medikamente)" bilden den Abschluß. Die Anleitung kann jedem Studierenden, der als angehender Mediziner oder Apotheker sich mit der Harnanalyse vertraut machen muß, bestens empfohlen werden. Auch die in der Praxis stehenden Fachgenossen werden das handliche Büchlein bei ihren Arbeiten mit Vorteil benutzen.

R. FRESENIUS.

Namen- und Sachverzeichnis

zum 129. Band.

Namenverzeichnis.

([Or] bedeutet Originalabhandlung, [L] Literaturbesprechung.)

Abrahamczik, E. Colorimetrische Bestimmung des Magnesiums mit Titangelb 274.
Abresch, K., siehe Kempf, H.
Adamova, A. A., und Spektor, Ss. Je. Untersuchung von Fischen mittels Luminiscenzanalyse 461.
Adams, J., Hall, M., und Bailey, W. F. Nachweis von Kalium und Natrium nebeneinander 83.
Adams, M. F., und John, J. L. St. Colorimetrische Kaliumbestimmung 81.
d'Addieco, A. A., siehe Wise, L. E.
Adelt, M., und Gruendler, G. A. Phosphorbestimmung im Stahl 438.
Alexander, H. H. Bleititration mit Molybdat 382.
Alexander, L., Murray, W. M., und Ashley, S. E. Q. Bestimmung von Sauerstoff im Stahl 425.
Alexander, O. R., siehe Godar, E. M.
Alicino, J. F. Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen 451.
Alimarin, I. P. Mikroanalytische Eisenbestimmung 173, 178.
Alimarin, I. P., und Fried, B. I. Mikroanalytische Eisenbestimmung 173.
Alissanowa, S. I. Bestimmung der Oxyd- und Sulfideinschlüsse im Stahl 429.
Alissanowa, S. I., und Popowa, N. I. Bestimmung der Oxyd- und Sulfideinschlüsse im Stahl 429.
D'Amico, J. S. siehe Lindsay, F. K.
Andersen, V. Sten. Gewichtsanalytische Eisenbestimmung 171.
Anderson, J. S. siehe Davidson, V. M.
Andrews, L. Extinktion der Eisen(III)-rhodanidlösungen 107.
Antweiler, H. J. Mikroschnellbestimmung der Eiweißstoffe im Serum 91.
Appel, I., siehe Goehring, M.
Ardenne, M. v., und Bernhard, F. Kernphysikalisches Verfahren zur Kohlenstoffbestimmung im Stahl 450.
Arison, B., siehe Trenner, N. R.
Armstrong, W. D. Fluortitration mit Thoriumnitratlösung 415.
Arreguine, V. Eisen(II)-Nachweis 171.
Ashley, S. E. Q., siehe Alexander, L., sowie Murray, W. M.
Ass, T. W., Bylinko, G. N., und Dobrowolksi, N. F. Diphenylaminblau als Adsorptionsindikator 222.
Aten, A. H. W. Kaliumbestimmung durch Messung der radioaktiven Strahlung 82.
Audrieth, L. F., siehe Penneman, R. A.
Auerbach, F., und Bodländer, E. Gehalt an Fructose und Glucose in Kunsthonigen 353.
August Thyssen-Hütte AG. Bestimmung des Stickstoffes im Stahl 431.
Autenrieth-Keller. Quantitative chemische Analyse, 7. Aufl. von O. Keller 207 [L.]
Axt, M., und Leroy, M. Eisen(II)-Bestimmung in Anwesenheit von Titan 188.

Bacon, F. R., und Starks, D. T. Lithiumbestimmung als Perjodat in Silicaten 77.
Bailey, Ph. S., siehe Shead, A. C.
Bailey, W. F., siehe Adams, J.
Banerjee, P. K. Oxydierbarkeit wäßriger Eisen(II)-sulfatlösung durch Luftsauerstoff 40.
Banks, Ch. V., siehe Ewing, R. E.
Banks, Ch. V., und Diehl, H. Thoriumbestimmung als Molybdat 399.

Barham, H. N., und Thomson, T. R. Bestimmung von Chlorwasserstoff neben Chlor 423.
Barnes, R. B., und Salley, D. J. Kaliumbestimmung durch Messung der radioaktiven Strahlung 82.
Barraclough, K. C., siehe Wells, J. E.
Baumgarten, P. Absorption von SO_3-Nebeln 341.
Baumgarten, P., und Marggraff, J. Umsetzung zwischen Amidosulfonsäure und Nitrit 320.
Beach, N. M., siehe Olsen, A. G.
Beck, G. Nachweis und Isolierung des Scandiums 279.
Beck, G. Reaktionen der Schwermetalle mit Thioderivaten des Salicylaldehyds 286.
Behre, C., siehe Remy, H.
Belcher, R. Gewichtsanalytische Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl 445.
Belcher, R., und Postlethwaite, R. Bestimmung des Schwefels in Stahl 434.
Bell, R. N. Pyrophosphatbestimmung 398.
Bencze, B. Ein neuer Apparat zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 125 [Or]. – Bestimmung von Carotinoiden mit Vitamin A-Wirkung mittels der chromatographischen Analyse 246 [Or].
Benedetti-Pichler, A. A., siehe Hybinette, A. G., sowie König, O.
Benischke, Hertha. Cystinbestimmung in Pflanzensubstanzen 468.
Bennet, E. Bestimmung der Hemicellulosen in Holocellulosen aus nicht verholztem Material 316.
Bennett, J., siehe Wilson, J. T.
Benning, F. A., siehe Turnbull, S. G.
Bent, H. E., und French, C. L. Eisen(III)-rhodanid 104, 125.
Bergheimer, E., siehe Lorentz, R.
Bernhard, F., siehe v. Ardenne, M.
Bhattacharya, A. K., und Dhar, N. R. Reaktion zwischen Eisen(III)- und Rhodan-Ionen 106.
Birnbaum, N., siehe Edmonds, M.
Le Blanc, M., und Eberius, E. Feste Lösungen von Sauerstoff in Bleioxyden 333.
Blunt, K., und Cowan, R. Nachweis von Vitamin D 154.
Bock, H., siehe Schneider, G. G.
Bode, H., siehe Geilmann, W., sowie Schäfer, H.
Bode, H., und Ludwig, H. Chemisches Praktikum für Mediziner, 8. Aufl. 384 [L].
Bodländer, E. siehe Auerbach, F.
Böhme, H., Epding, G., und Flies, Martha. Über die quantitative Bestimmung von Senfölen 129 [Or].
Böttcher, C. J. F. Polarisierbarkeiten der Halogen-Ionen 22.
Bohm und Denk. Ermittlung von Chloraten und Fluoriden in Fleisch und Wurtswaren 196.
Bohren, B. B., siehe Thompson, C. R.
Bolliger, H. R., und Treadwell, W. D. Bestimmung des Carbidkohlenstoffs in Aluminium 396.
Bongiovanni, C. Eisen(III)-rhodanid 104, 124.
Bonhoeffer, K. F., siehe Fredenhagen, C.
Bonifazi, G. Analyse der Kirschwässer 305.
Bonmann, H., siehe Grau, R.
Bonnar, R. U., siehe Dahle, D.
Borchers, Chemische Zusammensetzung der Sojakeimmasse und Bestimmung des Zusatzes derselben in der Wurst 196.
Bordoni, C. Bestimmung des Schwefels in Stahl 434.
Bouyoucos, G., und Cardinell, H. A. Messung des Feuchtigkeitsgehaltes von Lebensmitteln 304.
Bovey, F. A., siehe Kolthoff, I. M.
Bowen, C. V., und Pogorelskin, M. H. Kryoskopische Methode zur Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan 455.
Brabson, I. A., Schaeffer, O. A., Trochan, A., und Deal, L. Eisenbestimmung in rotem Phosphor 177.
Braithwaite, D. G., siehe Lindsay, F. K.
Brauer, G. Rationelle Wortabkürzungen in der analytischen Chemie 70 [Or].
Brecher, C., siehe Vieböck, F.
Brew, W., und Scott, M. B. Chemische Bestimmung von Vitamin A in Nahrungsmitteln 308.
Brewster und Riemann. Schwefelbestimmung 451.
O'Brien, A. S., siehe Kolthoff, I. M.
Bright, H. A., siehe Hague, J. L.
Brioni, A. Eisen(III)-rhodanid 104, 124.
Broche, siehe Lubberger.
Brockmann, H. Photometrische Bestimmung von Vitamin D 156.

Brockmann, H., und Volpers, F. Trennung farbloser Stoffe mittels der chromatographischen Adsorption 74.
Brockmann, H., und Yung Hwang. Anreicherung von Vitamin D_3 durch Adsorption 254.
Brooks, F. R., Murdock, R. E., und Zahn, V. Bestimmung von Cyclopropan durch selektive Absorption 453.
Broughton, D. B., Laing, M. E., und Wentworth, R. L. Explosionen bei der Bestimmung des Kobalts als Kaliumnatriumkobaltnitrit 86.
Brown, siehe Matuszak, W. F.
Brown, E. A. Colorimetrische Eisenbestimmung in Gegenwart von Kobalt 183.
Bruckner, J. Nachweis von Vitamin D 154.
Brüel, D., Holter, H., Linderstrøm-Lang, K., und Rozits, K. Mikrobestimmung des Gesamtstickstoffs 199.
Bruhns, G. Dextrinähnliche Stoffe in Kunsthonig 353. – Nachweis von Oxymethylfurfurol 364.
Brunner, A. J., siehe Parrish, J. H.
Buhs, R. P., siehe Trenner, N. R.
Bui-Xuan-Nhuan, s. Lavollay, I.
Burmeister, H., siehe Täufel, K.
Bylinko, G. N., siehe Ass, T. W.

Cade, G. N. Bestimmung von Kieselfluorwasserstoffsäure in Flußsäure 422.
Cagle, F. Wm., und Smith, G. F. Eisen(II)-Dipyridyl als Redoxindikator 166.
Caldwell, A. H., siehe Hoskins, W. M.
Caley, E. R., siehe Rogers, L. B.
van Calker, J., siehe Fresenius-Jander, Handbuch der analytischen Chemie 393 (L).
Campbell, E. D., siehe Carney, R. J.
Campbell, H. C., siehe Rozental, D.
Campos, Pourchet M. A. Fluornachweis in Form kryst. Fluorsilicate 411.
Canneri, G., und Cozzi, D. Nachweis und Bestimmung von Fluor 411, 418.
Cantani, R. A. Halbmikrobestimmung des Kaliums 81.
Caraway, Kathryn P., und Oesper, R. E. Ferroäthylendiamminsulfat als Urtitersubstanz in der Maßanalyse 166.
Cardinell, H. A., siehe Bouyoucos, G.
Care-Price-Reaktion zur Mikrobestimmung von Vitamin A 197.
Carney, R. J., und Campbell, E. D. Trennung des Thoriums von Yttrium und den seltenen Erden 398.
Carpéni, G. Neutralisationskurve bei der potentiometrischen Titration der Molybdänsäure 74.
Carrière, E., Guiter, H., und Portal, E. Alkalipotentiometrische Titration von Schwermetallsalzen und der Vanadinsäure 72.
Carruthers, C., siehe Urban, F.
Carter, R. H. Bestimmung von DDT in Milch 305.
Catani, R. A., siehe de Paiva Netto, J. E.
Centner, K., siehe Foerster, F.
Chalkin, S. W. Colorimetrische Bestimmung von p,p'-DDT in technischem DDT 467.
Chancel, G., und Diacon, E. Reaktion der Polythionate mit Sulfid-Ion 347.
Charonnat, R. Fluortitration mit Zirkonchloridlösung 418.
Chaudron, G., siehe Moreau, L.
Chemikerausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, Fluorbestimmung als Calciumfluorid 412.
Chen, Yien-Chung, und Shen, Shing-Sung. Gleichzeitige Bestimmung von Kalium und Natrium 83.
Chernikov, Yu. A., und Uspenskaja, T. A. Maßanalytische Thoriumbestimmung als Jodat 396; siehe auch Tschernikow, Ju. A.
Chernov, N. V., und Prokhorova, A. A. Maßanalytische Eisenbestimmung 175.
Chivers, J. E., siehe Milton, R. F.
Chrétien, A., und Kraft, J. Uranylphosphate 290.
Christiansen, I. B., siehe Cooley, M. L.
Chufarov, G. I., siehe Nosyreva, S. S.
Chun, H. H. Q., siehe Sideris, C. P.
Churchill, A. V. Destillationsapparat zur Fluorbestimmung 420.
La Clair, J. B. Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan durch Chlorwasserstoffabspaltung 456.
Clarc, F. D., siehe Saifer, A.
Clardy, F. B., siehe McDow, T. B. ferner Schuldiner, S., sowie Simon, A. C.
Clausen, D. F., und Roussopoulas, H. D. Colorimetrische Bestimmung des Siliciums im Stahl 444.

McClelland, J. A., und Hardwick, P. J. Colorimetrische Phosphatbestimmung 439.
Cohn, G., siehe Kolthoff, I. M., ferner Rosenheim, A.
Cohn, G., und Kolthoff, I. M. Polarographische Bestimmung des Calciums mit Pikrolonsäure 393, – Bestimmung von Pyrophosphat 403.
Colefax, A. Reaktion der Polythionate mit Alkalisulfit 346.
Colson, A. F. Mikroverfahren der Eisenbestimmung 174.
O'Connor, R. T., Heinzelmann, D. C., und Jefferson, M. E. Bestimmung von Gesamt-β-Carotin in süßen Kartoffeln 308.
Cook, I. H., und Mehlenbacher, V. C. Bestimmung von Eigelb im Weißei 460.
Cooley, M. L., Christiansen, I. B., und Schroeder, C. H. Chromatographische Bestimmung von Vitamin A in Futtergemischen 462.
Cooper, F. J., siehe Ogg, C. L.
Coppens, A., und Hoejenbos, L. Aromabestimmung bei Erdbeeren und Himbeeren 62.
Cornes, J. J. S. Bestimmung des Kaliums und Natriums in Silicaten 83.
Corwin, J. F. und Moyer, H. V. Konduktometrische Bestimmung des Eisens mit Sulfosalicylsäure 171.
Cowan, R., siehe Blunt, K.
Cozzi, D., siehe Canneri, G.
Cramer, Ch. H. Eisenbestimmung in sauren, chromhaltigen Martinofenschlacken 189.
Cristol, S. I., siehe van der Linden, T.
Crook, W. J., und Cunningham, J. R. Eisen(II)-Bestimmung in säureunlöslichen Materialien 184.
Crowell, W. R., siehe König, O.
Crowell, W. R., und König, O. Mikronachweis von Gold und Platinmetallen 272.
Crûz Coke, E. Vitamin D-Nachweis 154.
Csonka, F. A. Extraktion der Proteine 468.
Cunningham, J. R., siehe Crook, W. J.
Cupery, M. E. Hydrolyse von Amidosulfonsäure 321.

Daasch, L. W. Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan durch Infrarot-Spektroskopie 454.
Dahle, D. Fluorbestimmung durch Destillation 420.
Dahle, D., Bonnar, RU., und Wichmann, H. J. Fluorbestimmung durch Destillation 420.
Dahle, D., und Wichmann, H. J. Fluorbestimmung durch Destillation 421.
Dalton, D., siehe Summerford, T.
van Dam, H. Colorimetrische Eisenbestimmung mit Rhodanid und Thioglykolsäure 183.
Dattler, Gretl, siehe Schwab, G. M.
Davidsohn, A. Fällung von Eisen(III)-hydroxyd 171.
Davidson, V. M., und Anderson, J. S. Quecksilber(II)-sulfatreagens als Absorptionsmittel 453.
Dawson, E. C. Bestimmung von Milchpulver im Mehl 460.
Deal, L., siehe Brabson, I. A.
Degtyarev, I. J., und Volynets, M. I. Bestimmung von Alkalicarbonat neben Alkalibicarbonat 85.
Deichman, E. N., siehe Tananaev, I. V.
Denk, siehe Bohm.
Derge, G. Sauerstoffbestimmung im Stahl 427.
Derge, G., Poifer, W., und Richards J. R. Bestimmung von Wasserstoff im Stahl 430.
Devescovi, M., siehe Rauen, H. M.
Dhar, N. R., s. Bhattacharya, A. K.
Diacon, E., siehe Chancel, G.
Dickens, P., siehe Thanheiser, G.
Diehl, H., siehe Banks, Ch. V.
Diemair, W. Enzymreaktionen zur Beurteilung von Trockengemüsen 197. – Siehe auch Koch, J., ferner Riffart, H.
Diemair, W., und Fresenius, W. Vitamin B_1-Bestimmung in Lebensmitteln nach dem Thiochromverfahren 309.
Diemair, W., und Manderscheid, Gisela. Die quantitative chemische Bestimmung von Vitamin D. (1. Mitteilung) 154 [Or]. – 2. Mitteilung. Die photometrische Bestimmung von Vitamin D nach der Adsorption an Aluminiumoxyd 254 [Or].
Diemair, W., und Schröder, K. H. Nachweis von synthetischem Fett 459.
Diemair, W., und Sobel, G. Gummistoffe als Grundlage zum Nachweis und zur Bestimmung von Nährhefen 135 [Or].
Dietrich, Ch., siehe Dietrich, K.

Dietrich, K., und Dietrich, Ch. Colorimetrische Eisenbestimmung 180.
Dietrich, K., und Schmitt, K. Eisenbestimmung in Aluminiumlegierungen 180.
Dobrowolski, N. F., siehe Ass, T. W.
Döbner, O. Reaktion von Benzotrichlorid mit Phenolen 236.
McDow, T. B., Furbee, K. D., und Clardy, F. B. Jodometrische Zinnbestimmung 176.
Dragt, G. Polarographische Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan 457.
Dubnikov, L. M., und Tikhomirov, I. F. Fluornachweis mit der Tröpfchenprobe 411.
Dutton, H. I., und Edwards, B. C. Bestimmung von Carotinoiden und Lipoidaminoaldehydprodukten in Trockenei 307.
Duval, Cl. Schnellelektrolytische Mikrobestimmung von Metallen 76.
Duval, Cl. Verhalten von Calciumoxalat beim Erhitzen 217.

Eberius, E., siehe Le Blanc, M.
Edmonds, M., und Birnbaum, N. Eisen(III)-rhodanid 104, 125.
Edwards, B. C., siehe Dutton, H. I.
Edwards, G. A., siehe Scholander, P. F.
Edwards, J. C., siehe Simon, A. C.
Eggertz, V. Zusammensetzung von Ammoniumphosphormolybdat 100.
McElroy, W. R., siehe Elving, Ph. J.
Elving, Ph. J., und McElroy, W. R. Modifiziertes Nitrometer 76.
Elving, Ph. J., Warshowsky, B., Shoemaker, E., und Margolit, J. Bestimmung von Glycerin in Gärungsrückständen 465.
Emmett, W. G. Reaktion zwischen Eisen(III)- und Rhodan-Ionen 106.
Engler, W., und Kohlrausch, K. W. F. Struktur des Azid-Ions 22, 26.
Epding, G., siehe Böhme, H.
Ephraim, F., und Rossetti. Basisches Kupferphosphat 48.
Erler, K. Maßanalytische Bestimmung von Kupfer (II)-Ionen mit Natriumthiosulfat unter Einsparung von Jod 93 [Or]. – Alkalimetrische Bestimmung von Neutralsalzen starker Säuren mit Hilfe des Ionen-Austauschers Wofatit KS 209 [Or].
Evans, B. S., und Higgs, D. G. Stahluntersuchung mit Tüpfelreaktionen 281.
Evans, R. L. Entfernung von Mangan bei der Bestimmung des Zinks, Calciums und Magnesiums 395.
Ewan, M. A., siehe Thompson, C. R.
Ewing, R. E., und Banks, Ch. V. Bestimmung von Chrom und Thorium nebeneinander 400.

Fahlenbrach, H., und Schlechtweg, H. Kernphysikalisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Kohlenstoffgehalte im Stahl 450.
Fajans und Joos. Polarisierbarkeiten der Halogen-Ionen 22.
Fehlberg, E. R., siehe Olsen, A. G.
Fehr, F. Nachweis von Hefe- neben Fleischextrakt 136.
Feijo, Silveira da, A. H. Bestimmung des Schwefels im Stahl 434.
Feldmann, G. W., siehe Turnbull, S. G.
Feldmann, Ursula, siehe Goehring, Margot; ferner Stamm, H.
Ferris, C. A., siehe Hoskins, W. N.
Féry, Ch., und Tassily, E. Colorimetrische Eisenbestimmung auf Grund der Reaktion mit Rhodanid 107, 125.
Fialkow, I. A., und Jampolskaja, M. Diphenylaminblau als Adsorptionsindikator 222.
Fiehe, J., und Kordatzki, W. Dextrinähnliche Stoffe in Kunsthonigen 353.
Fielmann, siehe Schmalfuß.
Fink, H., und Just, F. Gummistoffe von Torula utilis 136.
Fischer, W., und Seidel, W. Abscheidung von Aluminium 273.
Fischer, W., und Wernet, J. Bestimmung kleinster Beryllium-Mengen 272.
Fischler, Fr. Anleitung zur Harnuntersuchung, 2. Aufl. 470 [L].
Fisher, W., siehe Harrison, T. S.
Flaschka, H. Ein Beitrag zur Silicatanalyse (Flußsäure-Oxalsäure-Aufschluß) 326.
Flies, Martha, siehe Böhme, H.
Foerster, F., und Centner, K. Reaktion der Polythionate mit Alkalisulfit 346.
Fordos und Gélis. Reaktion der Polythionate mit Alkalilauge 347.
Fortune, J. B. Schwefelbestimmung in Roheisen 434. – Bestimmung des Phosphors in Roheisen 436.

Francis, A. W., und Lukasiewicz, S. J. Quecksilber(II)-sulfat-Reagens als Absorptionsmittel 453.
Franke, H. W., siehe Hach, A.
Fredenhagen, C., und Bonhoeffer, K. F. Austausch von Wasserstoffatomen im Zucker gegen Deuteriumatome 353.
Fredericq, E. Photometrisches Verfahren der Natriumbestimmung in enteiweißtem Blutserum 78.
French, C. L., siehe Bent, H. E. ferner Peters, Ch. A.
Fresenius, R., und Jander, G. Handbuch der analytischen Chemie, 2. Teil, Band VI. 392 [L].
Fresenius, W., siehe Diemair, W.
Freytag, H. Anwendung der „Künstlichen Höhensonne-Original Hanau" in der qualitativen Analyse. II. Mitteilung. Photoanalytischer Nachweis der Castrix-Base (2-Chlor-4-dimethylamino-6-methylpyrimidin 366 [Or].
Fried, B. I., siehe Alimarin, I. P.
Friedland, H., siehe Remy, H.
Frieß, H. Nachweis von Veränderungen in konservierten pflanzlichen Lebensmitteln 191.
Fritz, N. D., siehe Moeller, Th.
v. Fuchs, J. N. Verhalten von Calciumcarbonat beim Glühen 214.
Fuchs, P. Fluortitration mit basischer Aluminiumchloridlösung 418.
Fucke, H., und Möhrle, Margarete. Werkstoffprüfung mit Hilfe von Tüpfelreaktionen 279.
Furbee, K. D., siehe McDow, T. B.

Gabiersch, K. Phosphorbestimmung im Stahl 441. – Colorimetrische Bestimmung des Siliciums 444.
Gadamer, J. Bestimmung von Senfölen 129.
Galliot, P., siehe Jacquemain, R.
Gearing, A., siehe Silverman, L.
Geilmann, W., und Bode, H. Nachweis der Borsäure als Borfluorid 3 [Or].
Geilmann, W., Wrigge, F. W., und Weibke, F. Nachweis von Rhenium 425.
Gelbach, R. W., siehe Henry, J. L.
Gélis, siehe Fordos.
Geller, W., siehe Tak-Ho-Sun.
Gerst, Leona, siehe Redmond, J. C.
Geuer, G. Bestimmung des Schwefels in Stahl 435.
Geyer, R. Bestimmungsmethoden von Fluor 411.
Ghitti, L. Alkalibestimmung in Mineralien, besonders in Brennstoffaschen und feuerfesten Stoffen 84.
Giballo, F. Bestimmung von Rost in Gegenwart von Stahl 430.
Gilbert, Earl C. Hydrolysenkonstante des Hydrazins 401.
Gilbert, H. Nachweis der Borsäure als Borfluorid 4.
Gilchrist, R., und Wichers, E. Trennung des Platins von Palladium, Rhodium und Iridium 271.
Gillis, J. Analyse von Methylsenföl und Methylrhodanid-Gemischen mit Hilfe der Brechungsindices 133.
Gleditsch, E., und Graf, T. Kaliumbestimmung durch Messung der radioaktiven Strahlung 82.
Godar, E. M., und Alexander, O. R. Polarographische Bestimmung von Zinn in Lebensmitteln und biologischem Material 458.
Godfrey, P. R., und Shrewsbury, G. I. Destillationsapparat zur Fluorbestimmung 420.
Göbbels, P., siehe Oelsen, W.
Goehring, Margot, siehe Stamm, H.
Goehring, Margot, und Feldmann, Ursula. Darstellung von Kaliumpentatthionat und Kaliumhexathionat 348.
Goehring, Margot, Feldmann, Ursula, und Helbing, W. Quantitative Bestimmung der Polythionate (Trithionat, Tetrathionat, Pentathionat und Hexathionat) nebeneinander 346 [Or].
Goehring, Margot, Helbing, W., und Appel, I. Einwirkung von Lauge auf Polythionate 347.
Goehring, Margot, und Schlaich, Johanna. Ein neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung von kleinen Mengen Kalium 319 [Or].
Gooch, F. A., und Havens, F. S. Abscheidung von Aluminium mit Salzsäuregas 273.
Goodman, W. Eisenbestimmung in Messing und Bronze 177.
Gordon, G. E., und Reid, E. A. Klassifizierung von Stahl durch Funkenuntersuchung 285.
Gotô, H. Luminiscenztitration zur Bestimmung der Halogenide 21.
Gotta, A. Sauerstoffbestimmung in Stahl 428.
Gownes, R. J. Explosionen bei der Bestimmung des Kobalts als Kaliumnatriumkobaltnitrit 86.

Graf, T., siehe Gleditsch, E.
Grau, E., siehe Lorentz, R.
Grau, R. Beiträge zur Federzahl 195. – Beziehungen zwischen Kalorienwert und Fremdwassergehalt bei Fleisch und Wurstwaren 195.
Grau, R., und Bonmann, H. Einfluß des Fettgehaltes auf den Fremdwassergehalt von Fleischbrühwürsten 195.
Grau, R., Mechlinski, C., und Bonmann, H. Beiträge zur Federzahl 195.
Gray, N., und Sanders, M. C. Sauerstoffbestimmung im Stahl 428.
Greenburg, R. H. Colorimetrische Bestimmung des Eisens neben großen Mengen Kupfer und Nickel 182.
Griebel, C., und Rohkohl, M. Ascorbinsäuregehalt von Sanddornbeerensaft 198.
Grieß, W., siehe Haul, R.
Groak, Mischindikator 127.
Gronover, A. Identifizierung von Phenol und o-Kresol 236.
Groß, E., und Große, A. Giftigkeit von o-Trikresylphosphat 233.
Große, A., siehe Groß, E.
Großfeld, J. Prüfung von Ablaufsirupen auf Raffinose 192. – Bestimmung der löslichen Stärke, besonders in Kindermehlen 193.
Gruendler, G. A., siehe Adelt, M.
Guastalla, B., und Testori, M. Eisenbestimmung in Aluminiumlegierungen 180.
Günther, E., siehe Schwarze, W. K.
Günther, E. Bestimmung von Vitamin C 310.
Guiter, H. Alkali-potentiometrische Titration von Schwermetallsalzen und der Vanadinsäure 72.
Guiter, H., siehe Carrière, E.
Guiva, A. M. Bestimmung des Siliciums in Stahl und Roheisen 442.
Guldner, W. G., siehe Wooten, L. A.
Gurevich, A. B., siehe Leve, N. F.
Gurry, R. W., und Trigg, H. Bestimmung kleiner Kohlenstoffgehalte im Stahl 448.
Guß, L. S., siehe Kolthoff, I. M.

Hach, A., und Franke, H. W. Mikronachweis des Chlor-Ions 292.
Hacker, W., Zimmermann, Agnes, und Rechmann, H. Über die rhodancolorimetrische Bestimmung kleiner Eisenmengen 104 [Or].
Haderer, F., siehe Maurer, E.
Hadulla, siehe Patschky, A.
Hague, J. L., und Bright, H. A. Colorimetrische Bestimmung des Phosphors im Stahl und Gußeisen 437.
Haines, G. S., siehe Williams, D.
v. Halban, H., siehe Kofler, M.
Halden, W. Photometrische Bestimmung von Vitamin D 156.
Hall, M., siehe Adams, J.
Haller, H. L., siehe Schechter, M. S.
Hammond, W. H. Nachweis von Molybdän im Stahl durch Tüpfelreaktionen 283.
Handy, J. O. Phosphorbestimmung in Eisen und Stahl 436.
Hansen, Ch. J. Reaktion der Polythionate mit Sulfid-Ion 347.
Hanson, H. Mikrobestimmung des Gesamtschwefels im enteiweißten Serum 90.
Hardwick, P. J., siehe McClelland, J. A.
McHarness, R. C., siehe Turnbull, S. G.
Harris, P. L., siehe Quaife, M. L.
Harris, W. E., siehe Hume, D. N., siehe auch Kolthoff, I. M.
Harrison, T. S., und Fisher, W. Phosphorbestimmung als Phosphorvanadinmolybdänsäure 440, 441.
Harrison, T. S., und Parratt, T. Phosphorbestimmung in Eisen und Stahl 436.
Harteck, P. Dampfdrucke von Blei 335.
Hartelins, V., siehe Nielsen, N.
Harvey, B. G., Heal, H. G., Maddock, A. G., und Rowley, E. L. Chemie des Plutoniums 88.
Hasselbach, H. Polarographische Bestimmung freier und gebundener Ascorbinsäure in Pflanzen 462.
Hauge, S. M., siehe Thompson, C. R.
Haul, R., und Grieß, W. Polarographische Bestimmung des Fluors 415.
Haul, R., und Scholz, E. Verhalten des Azid-Ions an der tropfenden Quecksilber-Kathode 22, 26.
Haul, R., und Uhlen, G. Bestimmung von Aziden durch Fällungstitration mit Adsorptionsindikatoren 21 [Or].
Hausdorf, G. p_H-Messung, Übersichtsbericht 71. – p_H-Messung im Blut 71.
Havens, F. S., siehe Gooch, F. A.
Haworth, W. N. Bau des Hefemannan-Moleküls 138.

Haworth, W. N., Hirst, E. L., und Isherwood, F. A. Hefemannane 136.
Heal, H. G., siehe Harvey, B. G.
Heinzelmann, D. C., siehe O'Connor R. T.
Heiß, R., siehe Kiermeyer, F.
Helbing, W., siehe Goehring, Margot.
Helferich, B., und Stetter, H. Bestimmung von Phenylphosphat 419.
Henderson, J., siehe Nesbitt, Ch. E.
Henglein, F. A. Nomenklatur, Stöchiometrie und Analyse in der Pektinchemie 200.
Hennig, K., und Villforth, H. Extraktion der Bukettstoffe aus Wein 62.
Henry, J. L., und Gelbach, R. W. Anwendung des Silberreduktors zur Eisen(III)-Reduktion 173.
Herrera, J. Einwirkung von alkalischer Wasserstoffperoxydlösung auf organische Disulfide 133.
Herzner, R. A., und Graf Kuefstein, C. Bestimmung von Vitamin C 313.
Herzog, M. Bestimmung des Phosphors in Gußeisen und Stahl 437.
Heß, W. C., siehe Sullivan, M. H.
Hey, M. H. Mikrobestimmung von zweiwertigem Eisen in Silicaten 185.
Heyns, K. Beurteilung von Stärkesirup nach dem Inversionsvermögen 193.
Heyrovský, J. Polarographisches Praktikum 385 [L].
Higgs, D. G., siehe Evans, B. S.
Hill, U. T. Phosphorbestimmung in Stahl 440, 442.
Hinsberg, Apparat zur Bestimmung des Reststickstoffs 126.
Hintzer, H. M. R., und van der Lee, I. Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung von Mischungen mit Mahlprodukten von Roggen und Weizen 305.
Hirano, Shizo. Bestimmung des Stickstoffs im Stahl 431.
Hirst, E. L., siehe Haworth, W. N.
Hoch, H. Mikrobestimmung von Vitamin A durch die Carr-Price-Reaktion 197.
Hochberg, J., siehe Petrikaln, A.
Hoejenbos, L., siehe Coppens, A.
Höpner, Th. Beziehungen zwischen Furfurol und schwefliger Säure und analytische Bestimmung des Furfurols 204. – Untersuchungen über glucose-schweflige Säure 204.
Holland, L. N., siehe Willard, H. H.
Holter, H., siehe Brüel, D.
Holthaus, G., und Holtmann, W. Bestimmung des Stickstoffs im Stahl 433.
Holtmann, W., siehe Holthaus, G.
Hoskins, W. M., und Caldwell, A. H. Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan 454.
Hoskins, W. N., und Ferris, C. A. Fluortitration mit Thoriumnitratlösung 415.
Huckabay, W. B., Welch, E. T., und Metler, A. V. Destillationsapparat zur Fluorbestimmung 420.
Hüttig, G. F. Kalkbrennen 214.
Hull, D. E. Fällung von Pyrophosphat 291.
Hume, D. N., siehe Kolthoff, I. M.
Hume, D. N., und Harris, W. E. Polarographische Zellen 277.
Hume, D. N., und Kolthoff, I. M. Oxydationspotentiale der Orthophenanthrolin- und Dipyridyl-Eisen(II)-Komplexe 268. – Jodometrische Bestimmung von Jodat, Bromat oder Permanganat in Anwesenheit von Kupfer 294.
Hurka, W. Acidimetrische Natriumbestimmung 79.
Hybinette, A. G., und Benedetti-Pichler, A. A. Mikrobestimmung des Wassers in Mineralien 269.

Ingram, Blanche L., siehe Nichols, M. L.
Ingram, G. Bildung von SO_3-Nebeln 451.
Irving, L., siehe Scholander, P. F.
Isao und Masaru. Bestimmung des Stickstoffs im Stahl 433.
Isherwood, F. A., siehe Haworth, W. N.
Ishibashi, M., und Kagi, K. Maßanalytische Kaliumbestimmung durch Permanganattitration des Kobaltnitrit-Niederschlages 81.
Ishimaru, S. Oxinfällungen 407.
Ivanova, N. D., und Malov, S. I. Phosphorbestimmung in Ferrolegierungen 439.

Jablczinski, K., und Wiechowski, W. Zinn(II)-phosphat 50.
Jacquemain, R., und Galliot, P. Bestimmung von Hydroxylamin 403.
Jänicke, W., und Saul, K. H. Funkenprüfung von Stahl 285.
Jahr, K. F., Kröller, E. und Pernoll, I. Ein neues exaktes Schnell-

bestimmungsverfahren für Bleitetraäthyl in Kraftstoffen 339.
Jampolskaja, M., siehe Fialkow, I. A.
Jander, G., siehe Fresenius, R.
Jansen, B. Vitamin B_1-Bestimmung in Lebensmitteln 309.
Jayme und Sarten. Pentosanbestimmung 205.
Jayme, G., und Schenk, U. Schnellbestimmung des Cellulose-Gehaltes von Pappelhölzern 316.
Jefferson, M. E., siehe O'Connor, R. T.
Johansen, G., siehe Nielsen, N.
John, J. L. St., siehe Adams, M. F.
Johnson, C. M., siehe Kline, L.
Johnson, C. R., siehe Kennard, M.
Johnson, R., siehe Summerford, T.
Jones, Letcher A., siehe Yoe, J. H.
Joos, siehe Fajans
Just, F., siehe Fink, H.
Justiz, E. M. Analyse von Schwefelquellen 303.

Kagi, K., siehe Ishibashi, M.
Kallmann, S. Lithiumbestimmung in Silicaten 77. – Bestimmung von Kalium und Natrium in Silicaten 83.
Kalmykowa, N. W., siehe Vogelsson, Je. I.
Kapur, R. L., und Verma, M. R. Jodometrische Bestimmung von Jodat neben Kupfer 295.
Kasarinowa-Oknina, W. A. Bestimmung des zweiwertigen Eisens in natürlichen Phosphaten 178.
Kasarinowa-Oknina, W. A., und Nikitina, N. A. Bestimmung des Eisen(II)-Gehaltes von Vivianit 184.
Katz, H. L., und Proctor, K. L. Bestimmung des Phosphors im Stahl 437.
Kauer, K. B. Bestimmung von ε-Hexachlorcyclohexan 456.
Kaufmann, M., siehe Kurtenacker, A.
Keck, P. H. Extinktionsmessungen 167.
Keller, H. Polarographische Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan 457.
Keller, O., siehe Autenrieth-Keller
Kelley, E. G., siehe Wall, M. E.
Kempf, H., und Abresch, K. Bestimmung des Stickstoffs im Stahl 432.
Kennard, M., und Johnson, C. R. Eisenbestimmung mit Sulfosalicylsäure 180.
Kern, W., siehe Staudinger, H.
Khrizman, I. A., und Korneichuk, G. P. Bestimmung des Stickstoffs im Stahl 433.
Kiermeyer, F., siehe Patschky, A.
Kiermeyer, F., und Heiß, R. Nachweis der Methylketone aus Eidotter 66.
Kimbull, R. H., und Tufts, L. E. Chlorbestimmung durch Verbrennung mit Kalk 456.
Kirkpatrick, H. F. W. Bestimmung von Vitamin C 311.
Kitamura, R. Einwirkung von alkalischem Wasserstoffperoxyd auf Verbindungen mit S-C-Doppelbindung 129.
Kitson, R. E., und Mellon, M. G. Phosphorbestimmung als Phosphorvanadinmolybdänsäure 440.
Kline, L., und Johnson, C. M. Bestimmung der freien Fettsäuren in Trockenei 306, 307.
Klinger, P., und Koch, W. Colorimetrische Bestimmung des Siliciums 444.
Klockmann, R. Mikronachweis von Natrium als Natrium-Uranylacetat 270.
Klöpping, W. Schnellbestimmung von Kalium in den in der Kaliindustrie vorkommenden Salzen, Löserückständen usw. 82.
Klut-Olszewski, siehe Olszewski, W.
Knobloch, H. Bestimmung von Vitamin C 311.
Koch, J., und Diemair, W. Bestimmung von Vitamin C 312.
Koch, W., siehe Klinger, P.
König, O., siehe Crowell, W. R.
König, O., Crowell, W. R., und Benedetti-Pichler, A. A. Trennung der Metalle der „Goldgruppe" 271.
Köszegi, D. Maßanalytische Bestimmung von Schwefelsäure und Salpetersäure nebeneinander 218 [Or].
Kodiček, E., und Wenig, K. Polarographische Bestimmung von Ascorbinsäure 462.
Kofler, Adelheid, siehe Kofler, L.
Kofler, L. und Kofler, Adelheid. Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische 298 [L], 450 [L].
Kofler, M., und v. Halban, H. Rhodancolorimetrische Eisenbestimmung 107, 125.
Kohlrausch, K. W. F., siehe Engler, W.

Koide, M. Natriumbestimmung in Aluminium und seinen Legierungen 79.
Kokorin, A. I. Phosphorbestimmung im Stahl 438.
Kokorin, A. I., und Vasiljeva, K. D. Colorimetrische Bestimmung des Siliciums im Stahl 445.
Kolthoff, I. M. Bestimmung des Reduktionsvermögens von Zuckerlösung nach Luff-Schoorl 362.
Kolthoff, I. M., siehe Cohn, G.; siehe auch Hume, D. N., siehe ferner Zlotowski, I.
Kolthoff, I. M., und Bovey, F. A. Amperometrische Titration von Styrol mit Kaliumbromat 301.
Kolthoff, I. M., und Cohn, G. Amperometrische Titration von Phosphat mit Uranylacetat 290.
Kolthoff, I. M., Guß, L. S., May, D. R., und Medalia, A. I. Bestimmung von Persulfat in Latex-Polymerisationsemulsionen 466.
Kolthoff, I. M., Harris, W. E., und Matsuyama, G. Polarographische Nitratbestimmung 287.
Kolthoff, I. M., und Hume, D. N. Bestimmung von Jodat neben Bromat und Chlorat 294.
Kolthoff, I. M., und Lee, Th. S. Bestimmung von Hydrochinon 300.
Kolthoff, I. M., und Matsuyama, G. Polarographische Analyse von Aluminiumlegierungen 276.
Kolthoff, I. M., May, D. R., Morgan, P., Laitinen, H. A., und O'Brien, A. S. Bestimmung von Alkyldisulfiden in Ab- und Anwesenheit von Mercaptanen 299.
Kolthoff, I. M., und Sandell, E. B. Extrahierbarkeit eines Metalls als Dithizonat 286.
Komárek, K. Nachweis von Zink 274.
Komárek, K. Acidimetrische Bestimmung des Aluminiums 275.
Konrad, E., siehe Freytag, H.
Kordatzki, W., siehe Fiehe, J.
Kordon, F. Siliciumbestimmung in Eisen und unlegierten Stählen 443.
Kornblum, M., siehe Saifer, A.
Korneichuk, G. P., siehe Khrizman, I. A.
Kortüm, G. Genauigkeit visueller Extinktionsmessungen 167. – Kolorimetrie und Spektralphotometrie, 2. Aufl. 384 [L].
Kortüm-Seiler, M. Photometrische Fluorbestimmung 169.
Korzh, P. D. Siliciumbestimmung im Stahl 445.
Kowalenko, P. N. Mikrobürette 76.
Krafft, G., siehe Pictet, A.
Kraft, J., siehe Chrétien, A.
Krainer, H. Röntgenographische Absorptionsanalyse 386.
Kramer, B., siehe Sobel, A. E.
Kramer, B., und Tisdall, F. F. Bestimmung von Kalium 319.
Krause, H. Phosphattitration weiterer Schwermetall-Ionen 43 [Or]. – Fluorbestimmung als Calciumfluorid 412.
Krieg, Hildegard, siehe Schäfer, H.
Kriwentzow, M. Kaliumnachweis mit Natriumkobalt(III)-nitrit, Empfindlichkeit 81.
Kröller, E. Ein neues exaktes Schnellbestimmungsverfahren für Bleitetraäthyl in Kraftstoffen 6, 339 [Or]. – Ausmittlung und quantitative Bestimmung von Bleitetraäthyl in Organteilen und Lebensmitteln 19 [Or]. – Nachweis von Adipinsäure in Backpulvern, Heiß- und Kaltgetränken 191. – Identifizierung und Unterscheidung von Alkaloiden und anderen pflanzlichen Wirkstoffen 242 [Or]. – Acidimetrische Titration stark gefärbter Flüssigkeiten 268. – Stickstoffbestimmung in Lebensmitteln ohne Destillation 304. – Siehe auch Jahr, K. F.
Kröner, W., und Wegner, H. Ätherisches Öl aus Kartoffeln 62.
Krüß, G., und Moraht, H. Eisen(III)-rhodanid 104, 124.
Krustinsons, J. Zusammensetzung von Bleidioxyd 337.
Kubli, H. Anionentrennungen durch Adsorption an Aluminiumoxyd 389. – Dissoziationskonstanten des Schwefelwasserstoffs 405.
Kuefstein, Graf C., siehe Herzner, R. A.
Kulberg, L. M., und Ssoifer, P. A. Bestimmung von Proteinen in Nahrungsmittelkonzentraten 460.
Kunin, R. Maßanalytische Bestimmung des Eisens in Böden und Silicaten 172.
Kunstmann, F. W. Bestimmung kleiner Ammoniakmengen in Pflanzennährlösung 468.
Kurtenacker, A., und Kaufmann, M. Umsetzung der Polythionate mit Alkalilauge 347.

Kurtenacker, A., Mutschin, A., und Stastny, F. Umsetzung der Polythionate mit Alkalilauge 347.
Kutil, K., siehe Schmidt, K. A. F.
Kutzelnigg, A. Bleititration mit Molybdat 382 [Or].
Kuznetsov, V. I. Eisenbestimmung mit Sulfosalicylsäure 180.

Laing, M. E., siehe Broughton, D. B.
Laitinen, H. A., siehe Kolthoff, I. M., siehe auch Lingane, J. J.
Lang, K. Apparat zur Bestimmung des Reststickstoffs 126.
Langenbeck, W. Lehrbuch der organischen Chemie, 7. Aufl. 296 [L].
Langseth, A., Nielsen, J. R., und Sörensen, J. U. Struktur des Azid-Ions 22, 26.
Larkin, M. E., siehe Saylor, J. H.
Lavollay, I., und Bui-Xuan-Nhuan. Kontrolle des Blausäuregehaltes von Nahrungsmitteln 306.
Leclerc, E. Bestimmung des Schwefels in Stahl 435.
van der Lee, I., siehe Hintzer, H. M. R.
Lee, T. L., siehe Swift, L. H.
Lee, Th. S., siehe Kolthoff, I. M.
Leithe, W. Schnellmethode zur Nitratbestimmung 288. – Acidimetrische Schnellbestimmung der Phosphorsäure 289. – Oxydimetrische Mikro-Bestimmung des Sulfat-Ions 291. – Oxydimetrisches Mikroverfahren zur Chloridbestimmung 292. – Jodometrische Bestimmung des Sauerstoffs in Gasen 314. – Bestimmung des Bleigehaltes in Kraftstoffen (Bleitetraäthyl) 315.
Leltgebel, W., und Muhs, G. Rhodancolorimetrische Eisenbestimmung 107, 125.
Lembke, A. Gehalt an Vitamin D_3 in bestrahlter Milch 263.
Leroy, M., siehe Axt, M.
Letcher, Jones A., siehe Yoe, J. H.
Leupin, K., und Steiner, J. Bestimmung von Ascorbinsäure in pharmazeutischen Präparaten 313.
Leve, N. F., und Gurevich, A. B. Bestimmung von Mangan- und Eisensulfid im Stahl 428.
Levy, L. F. Bestimmung von Vitamin C 311.
Lewis, G. L., Oesper, P. F., und Smyth, C. P. Dipolmoment von Diäthylbleidichlorid 9.
Lidell, H. F., siehe Milton, R. F.
Linch, A. L., siehe Turnbull, S. G.
Van der Linden, T., und Cristol, S. I. Chlorwasserstoffabspaltung aus Hexachlorcyclohexan 456.
Linderstrøm-Lang, K., siehe Brüel, D.
Lindsay, F. K., Braithwaite, D. G., und D'Amico, J. S. Nephelometrische Natriumbestimmung 78.
Ling, A. R. Gewinnung der Gummistoffe aus Hefe 136.
Lingane, J. J., und Laitinen, H. A. Zelle für polarographische Bestimmungen 457.
Lockemann, G., Otto, K., und Schröder, H. Bildung von basischem Calciumcarbonat ($CaO \cdot CaCO_3$) beim Glühen des Carbonats 213 [Or].
Lorentz, R., Grau, E., und Bergheimer, E. Mikronachweis von Brom-Ion 292.
Lubberger und Broche. Bestimmung des Sauerstoffs in Gasen 314.
Lubberger und Wunsch. Bestimmung des Sauerstoffs in Gasen 314.
Ludwig, H., siehe Bode, H.
Lüde, R. Die Gewinnung von Fetten und fetten Ölen 464 [L].
Luff-Schoorl. Bestimmung des Reduktionsvermögens von Zuckerlösung 362.
Lukasiewicz, S. J., siehe Francis, A. W.
Lutzenko, J. S. Umsetzung zwischen Amidosulfonsäure und Nitrit 320.
Lykken, L., und Tuemmler, F. D. Glaselektroden als Bezugselektroden für elektrometrische Titrationen 73.

Maddock, A. G., siehe Harvey, B. G.
Magnanini, G. Eisen(III)-rhodanid 104, 124.
Mahr, C., siehe Strecker, W.
Malov, S. I., siehe Ivanova, N. D.
Manderscheid, Gisela, siehe Diemair, W.
Marggraff, J., siehe Baumgarten, P.
Margolit, J., siehe Elving, Ph. J.
Markgraf, I., siehe Sabalitschka, Th.
Markowa, G. A. Fluorbestimmung durch Destillation 421.
Marvin, G. G., und Woolaver, L. B. Bestimmung des Kaliums und Natriums in Silicaten 83.
Marzali, K., und Rieman, W. Stickstoffbestimmung in Lebensmitteln 304.

Masaru, siehe Isao.
Massatsch, C. Nachweis von Arsen in Brühwürfeln, Pasten und ähnlichen Erzeugnissen 196.
Masslennikowa, L. I. Bestimmung der nichtmetallischen Einschlüsse im Stahl 428.
Matson, F. R., siehe Parrish, M. C.
Matsuyama, G., siehe Kolthoff, I.M.
Matuszak, W. F., und Brown. Fluortitration mit Thoriumnitratlösung 416.
Matwejewa, K. A. Phosphorbestimmung in Gußeisen 440.
Maurer, E., und Haderer, F. Bestimmung von Schwefel und Eisen in basischen Schlacken 188.
May, D. R., siehe Kolthoff, I. M.
Mechlinski, C., siehe Grau, R.
Medalia, A. I., siehe Kolthoff, I. M.
Medicus, L. Einleitung in die chemische Analyse. Zweiter Band: Anleitung zur Maßanalyse. 13. Aufl. von W. Poethke 208 [L].
Meesemaker, R. Nachweis von Vitamin D 154.
Mehlenbacher, V. C., siehe Cook, J. H.
Melaven, A. D., und Whetsel, K. B. Bestimmung kleiner Mengen Rhenium 425.
Mellon, M. G., siehe Kitson, R. E., siehe auch Moss, M. L.
Merck, K., und Merck, L. Trennung von Steringemischen durch Adsorption 254.
Merck, L., siehe Merck, K.
Metler, A. V., siehe Huckabay, W. B.
Meunier, P. Reaktion von Vitamin D mit Antimonchlorid 155.
Meyer, G., siehe Neumann, B.
Meyer, R. J., und Speter, M. Thoriumfällung als Jodat 397.
Micko, K. Gewinnung der Gummistoffe aus Hefe 136.
Mika, J. Mikrobestimmung des Siliciums im Stahl 443.
Mikulin, S. A. Phosphorbestimmung in Roheisen 436.
Milder, B., siehe Urban, K. F.
Miller, P. S., siehe Simon, A. C.
Miller, R. R., siehe Walters, S. L.
Milner, M. N., siehe Singer, I. H.
Milton, R. F., Lidell, H. F., und Chivers, J. E. Fluortitration mit Thoriumnitratlösung 416.
Mir, J. Kaliumbestimmung im Sylvin 82.
Möhrle, Margarete, siehe Fucke, H.
Moeller, Th., und Fritz, N. D. Thoriumbestimmung als Jodat 396.
Moeller, Th., und Schweitzer, G. K. Radiometrische Bestimmung des Thoriums 398.
Møller, M. Eisen(III)-rhodanid 104, 125.
Monnier, D., Vaucher, R., und Wenger, P. Fluorbestimmung in Zähnen 419.
Montequi, R., siehe Otero, E.
Moore, G. A. Bestimmung von Wasserstoff im Stahl 431.
Morath, H., siehe Krüss, G.
Moreau, L., und Chaudron, G. Bestimmung des Stickstoffs im Stahl 433.
Morgan, M. F. Chemische Bodenuntersuchung 317.
Morgan, P. siehe Kolthoff, I. M.
Moss, M. L., und Mellon, M. G. Colorimetrische Eisenbestimmung 178.
Moyer, H. V., siehe Corwin, J. F.
Mravec, J. G. Bestimmung von Wasserstoff im Stahl 431.
Müller, Erich. Elektrochemisches Praktikum, 7. Aufl. 165 [L].
Müller, G. O. Praktikum der qualitativen anorganisch-chemischen Analyse 268 [L].
Müller, P.-M. Bestimmung von SO_2 neben Schwefelsäure und Stickoxyden 405.
Muhs, G., siehe Leltgebel, W.
Mulder, H. Einfluß von Formalin auf das Ergebnis der Fettbestimmungen nach Gerber in Buttermilch 194.
Mumm, H., siehe Schwarz, G.
Murdock, R. E., siehe Brooks, F. R.
Murphy, M., siehe Wise, L. E.
Murray, W. M., siehe Alexander, L.
Murray, W. M., und Ashley, S. E. Q. Apparat zur Kohlenstoffbestimmung im Stahl 446.
Murray, W. M., und Niedrach, L. W. Apparat zur Bestimmung kleiner Mengen Kohlenstoff im Stahl 446.
Mutschin, A., siehe Kurtenacker, A.

McNabb, W. M., siehe Skolnik, H.
Naeser, G. Sauerstoffbestimmung im Stahl 427.
Nakamiya, Z. Quantitative Bestimmung von Vitamin D 156, 164.
Nakamura, Y., siehe Somiya, T.
Naughton, J. J. Bestimmung von Wasserstoff im Stahl 431.

Naughton, J. J., und Uhlig, H. H. Bestimmung kleiner Kohlenstoffgehalte im Stahl 448.
Neubauer, H. Bestimmung des wurzellöslichen Stickstoffs nach der Keimpflanzenmethode von H. Neubauer 202.
Neumann, B., und Meyer, G. Potentiometrische Bestimmung von metallischem Eisen, festen Eisenoxydul, Eisenoxyd und löslichen zwei- und dreiwertigen Eisensalzen nebeneinander 229 [Or].
Nesbitt, Ch. E., und Henderson, J. Bestimmung kleiner Kohlenstoffgehalte im Stahl 448.
Newell, W. C. Bestimmung des Wasserstoffs im Stahl 431.
Newlee, W. C. Bestimmung des Stickstoffs im Stahl 433.
Nichols, M. L., und Ingram, Blanche, L. Künstliche Standard-Vergleichslösungen für Methylgelb und Methylorange 391.
Nicholson, C. M. Schnellbestimmung des Eisens in titanhaltigen Silicaten 188.
Niedrach, L. W., siehe Murray, W. M.
Nield, H., Russell, W. C., und Zimmerli, A. Photometrische Bestimmung von Vitamin D 158.
Nielsen, J. R., siehe Langseth, A.
Nielsen, N., Hartelins, V., und Johansen, G. Bestimmung von Pantothensäure und β-Alanin in tierischen und pflanzlichen Objekten 199.
Niericker, R., und Treadwell, W. D. Bestimmung von Wolfram, Molybdän und Vanadium 407.
van Nieuwenburg, C. J., und Wenger, P.-E. Tabellen der Reagenzien für die anorganische Analyse 392 [L].
Nikitina, Je. I. Eisenbestimmung in Leichtmetallen 180.
Nikitina, N. A., siehe Kasarinowa-Oknina, W. A.
Nikolai, F. Bestimmung des Schwefels im Stahl 434.
Nims, L. F., siehe Taylor, Alice, C.
Noll, A. Sulfanilsäure als Holzschliffreagens 205. – Ersatz der Fehlingschen Lösung 206.
Nosyreva, S. S., und Chufarov, G. I. Bestimmung von Wasserstoff im Stahl 431.
Oelsen, W., und Göbbels, P. Elektrolytisch-potentiometrische Analyse 386.
Oesper, P. F., siehe Lewis, G. L.
Oesper, R. E., siehe Caraway, Kathryn P.
Ogg, C. L., Willits, C. O., und Cooper, F. J. Volumetrische Sulfatbestimmung 406.
Ogrins, B., siehe Petrikaln, A.
Olsen, A. G., Stuewer, R. F., Fehlberg, E. R., und Beach, N. M. Bestimmung der Geleefestigkeit 202
Olszewski, W., Klut-Olszewski., Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. 9. Aufl. 302 [L].
Osborn, G. H. Natriumbestimmung in magnesiumhaltigen Legierungen 80.
Otero, E., und Montequi, R. Oxinfällungen 407.
Otto, K., siehe Lockemann, G.
Ovenston, T. C. J. und Parker, C. A. Fluorbestimmung durch Destillation 422.

de Paiva Netto, J. E., und Catani, R. A. Explosionen bei der Bestimmung des Kobalts als Kaliumnatriumkobaltnitrit 86.
Panceram, A., siehe Remy, H.
Paretsky, D., und Werkman, C. H. Bestimmung von 2,3-Butylenglykol 206.
Parker, C. A., siehe Ovenston, T. C. J.
Parratt, T., siehe Harrison, T. S.
Parrish, M. C., Widmyer, J. H., Brunner, A. J., und Matson, F. R. Fluorbestimmung im Glas 420.
Patel, S. M., und Sreenivasan, A. Selen als Katalysator bei der Kjeldahlisierung 451.
Patschky, A., und Kiermeyer, F. Über die Erfassung flüchtiger Stoffe aus Naturprodukten durch Extraktion und Destillation 62 [Or].
Peneman, R. A., und Audrieth, L. F. Bestimmung von Hydrazin 401.
Pepi, M. St. Photometrische Eisenbestimmung mit o-Phenanthrolin in Aluminiumlegierungen 176.
Percival, J. O. Kupferpulver als Reduktionsmittel für Eisen(III)-salz 174.
Pernoll, I., siehe Jahr, K. F.
Pesez, M., und Petit, A. Nachweis und Bestimmung von Hydrazin 403.

Peters, Ch. A., und French, Ch. L. Eisen(III)-rhodanid 104, 123.
Petit, A., siehe Pesez, M.
Petrikaln, A., und Hochberg, J. Struktur des Azid-Ions 22, 26.
Petrikaln, A., und Ogrins, B. Molrefraktion des Azid-Ions 22.
Petzold. Bestimmung des metallischen Eisens in Schlacken 229.
Pfeiffer, P., und Mitarbeiter. Reaktionen der Metalle mit Salicylaldehydäthylendiimin 286.
Pictet, A., und Krafft, G. Anlagerungsverbindungen stickstoffhaltiger organischer Basen an Jodmonochlorid 12.
Pinsl, H. Colorimetrische Eisenbestimmung mit Salzsäure 179.
van Pinxteren, J. A. C. Titration von Eisen(II)-salz mit Cer(IV)-sulfatlösung oder Kaliumjodatlösung in Gegenwart organischer Stoffe 172.
Piper, C. S. Bestimmung von Kalium 319.
Poethke, W. Maßanalytische Bestimmung des 8-Oxychinolins mit Bromat 87. – Siehe auch Medicus, L.
Pogorelskin, M. A., siehe Schechter, M. S.
Pogorelskin, M. H., siehe Bowen, C. V.
Pohl, H. Bestimmung des Schwefels in Stahl 435.
Poifer, W., siehe Derge, G.
Popowa, N. I., siehe Alissanowa, S. I.
Portal, E., siehe Carrière, E.
Post, C. B., und Schoffstall, D. C. Bestimmung von Wasserstoff im Stahl 431.
Postlethwaite, R., siehe Belcher, R.
Pourchet Campos, M. A. Fluornachweis in Form kryst. Fluorsilicate 411.
Pregl, F. Quantitative organische Mikroanalyse 5. Aufl. 296 [L].
Proctor, K. L., siehe Katz, H. L.
Prokhorova, A. A., siehe Chernov, N. V.
Pummerer, R. Zersetzungsvorgänge in Zuckerlösungen 353.

Quackenbush, F. W., siehe Thompson, C. R.
Quadrat, O. Bestimmung von Eisen(III)-oxyd 188.
Quaife, M. L., und Harris, P. L. Bestimmung von Gesamt- und γ-Tocopherol 462.
Rainbow, C. Phosphorbestimmung in Stahl 440.
Raoult, F. M. Einwirkung von Kohlendioxyd auf Branntkalk 214.
Raschig, F. Umsetzung zwischen Amidosulfonsäure und Nitrit 320.
Rath, H., und Sanchez, A. Über einen Nachweis von Magnesium mit Azofarbstoffen 1 [Or].
Ratliff, E. K., siehe Wise, L. E.
Rauen, H. M., und Devescovi, M. Bestimmung von Vitamin C 311.
Rechmann, H., siehe Hacker, W.
Redmond, J. C., Gerst Leona und Touhey, W. O. Bestimmung des Stickstoffs im Stahl 432.
Reid, E. A., siehe Gordon, G. E.
Reimers, F. Indikatorpapiere 72. – Schmelzpunktsbestimmung eutektischer Mischungen zur Identifizierung kleinster Mengen organischer Substanzen 76.
Reinsch, H. Arsenprobe 196.
Remy, H., Behre, C., Seemann, W., Panceram, A., Friedland, H. Absorption von SO_3-Nebeln 341, 345.
Richards, J. H., siehe Derge, G.
Richards, M. K., siehe Turnbull, S. G.
Rieman, W., siehe Marzali, K.
Riemann, siehe Brewster.
Riffart, H., und Diemair, W. Untersuchung von Brennwein 192.
Rinck, E. Bestimmungsmethoden für Fluor 412.
Riott, I. P. Bestimmung von metallischem Eisen neben Eisenverbindungen in Magnetit, gemischten Oxyden und Schwammeisen 183.
Ritsert, K. Photometrische Bestimmung von Vitamin D 156.
Rocchetti, C. Funkenprüfung von Stahl 285.
Rogers, B. Bestimmung der oxydischen Einschlüsse im Stahl 429.
Rogers, L. B., und Caley, E. R. Lithiumbestimmung als Perjodat 77.
Rohkohl, M., siehe Griebel, C.
Roleff, H. Nachweis von künstlichen Farbstoffen 190.
Rosenheim, A., und Cohn, R. Eisen(III)-rhodanid 104, 124.
Rosenheim, O., und Webster, T. A. Nachweis von Vitamin D 154.
Rosenowitsch, W. A. Bestimmung von Eisen(II)-oxyd, Eisen(III)-oxyd und Eisensulfid nebeneinander 187.
Rossetti, siehe Ephraim, F.

Roth, H., siehe Pregl. Quantitative organische Mikroanalyse 296 [L].
Roussopoulas, H. D., siehe Clausen, D. F.
Rowley, E. L., siehe Harvey, B. G.
Rozental, D., und Campbell, H. C. Siliciumbestimmung im Stahl 444.
Rozits, K., siehe Brüel, D.
Rózsa, P., siehe Schulek, E.
Rue, S. O., siehe Waldbauer, L.
Rulfs, C. L. Mikrobestimmung des Wassers in Mineralien 269.
Russell, W. C., siehe Nield, H.

Sabalitschka, Th. Bestimmung von Vitamin C 310.
Sabalitschka, Th., und Markgraf, I. Bestimmung von Vitamin C 311.
Sacher, J. F. Rhodancolorimetrische Eisenbestimmung 107.
Saifer, A., und Clarc, F. D. Photometrisch-nephelometrische Schnellbestimmung des Calciums 85.
Saifer, A., und Kornblum, M. Diphenylaminblau als Adsorptionsindikator 222.
Salkowski, E. Gewinnung der Gummistoffe aus Hefe 136.
Salley, D. J., siehe Barnes, R. B.
Sanchez, A., siehe Rath, H.
Sandell, E. B., siehe Kolthoff, I. M.
Sander, A. Reaktion der Polythionate mit Sulfid-Ion 347.
Sandermann, W. Nachweis von synthetischem Fett 459.
Sanders, M. C., siehe Gray, N.
Sarten, siehe Jayme.
Sarudi (v. Stetina), I. Zur Analyse des Bleiglanzes 96 [Or]. – Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat 100 [Or].
Saul, K. H., siehe Jänicke, W.
Saylor, J. H., und Larkin, M. E. Fluortitration mit Aluminiumchloridlösung 418.
Scafe, R. M. Bestimmung des Wasserstoffs im Stahl 431.
Schäfer, H. Über die maßanalytische Bestimmung freier Säure in Gegenwart von Eisensalzen 27 [Or]. – Über die Veränderlichkeit von Eisen-(II)-salz-Titerlösungen und über einen Weg zur Konstanthaltung ihres Wirkungswertes 39 [Or]. – N-Methyldiphenylaminrot als Adsorptionsindikator bei der argentometrischen Bestimmung von Chlorid und Bromid in saurer Lösung 222 [Or]. – Darstellung von Bleisalicylat 338.
Schäfer, H., und Bode, H. Über die Reduktion von Bleioxyden mit Wasserstoff 332 [Or].
Schaeffer, O. A., siehe Brabson, I. A.
Schaeppi, S., siehe Treadwell, W. D.
Schaufelberger, F., siehe Treadwell, W. D.
Schechter, M. S., Pogorelskin, M. A., und Haller, H. L. Colorimetrische Bestimmung von DDT in Milch und fetthaltigen Stoffen 306.
Scheer, K. Gehalt an Vitamin D_3 in bestrahlter Milch 263.
Schenk, U., siehe Jayme, G.
Scheuer, E. Natriumbestimmung im Aluminium 80.
Schill, W. Handhabung und Anwendung der Glaselektrode 73.
Schlaich, Johanna, siehe Goehring, Margot.
Schlechtweg, H., siehe Fahlenbrach, H.
Schleicher, A. Elektroanalytische Schnellmethoden, 3. Aufl. 168 [L].
Schlesinger, E., und Wetternik, L. Stahluntersuchung mit Tüpfelreaktionen 280.
Schloemer, A. Fluortitration mit Zirkonchloridlösung 418.
Schmalfuß, Fielmann und Stadie. Bestimmung der Würzkraft heimischer Würzkräuter 191.
Schmalfuß, H., und Werner, H. Prüfung auf Diacetyl und Acetoin 364.
Schmidt, K. A. F., und Kutil, K. Phosphorbestimmung im Stahl 440.
Schmitt, K., siehe Dietrich, K.
Schmitz-Dumont, O., siehe Fresenius-Jander, Handbuch der analytischen Chemie 392 [L].
Schneider, G. G., und Bock, H. Abhängigkeit von Geleefestigkeit und Geliergeschwindigkeit vom Methoxylgehalt 202.
Schoffstall, D. C., siehe Post, C. B.
Scholander, P. F. Mikrobürette 75.
Scholander, P. F., Edwards, G. A., und Irving, L. Mikropipetten 75.
Scholz, E., siehe Haul, R.
Schroeder, C. H., siehe Cooley, M. L.
Schröder, H., siehe Lockemann, G.
Schröder, K. H., siehe Diemair, W.
Schülein, J. Gummistoffe in Brauerei- und Bäckereihefen 136, 153.
Schueler, J. E., und Thomas, R. P. Bestimmung von Kalium 319.

Schuldiner, S., und Clardy, F. B. Chrombestimmung als Chromylchlorid 400.
Schulek, E. Jodometrische Mikrobestimmung von Jodid- und Bromid-Ion 423.
Schulek, E., und Rózsa, P. Untersuchungen von Budapester Thermalquellen 464.
Schultze, R. G., und Stage, H. Destillationsapparaturen 64.
Schwab, G. M., und Dattler, Gretl. Adsorptionsreihe der Anionen 389.
Schwabe, K. Polarographische Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan 457.
Schwarz, G., und Mumm, H. Rahmfettbestimmung nach der Säuremethode 305.
Schwarze, W. K., und Günther, E. Bestimmung von Vitamin C 310.
Schwarzenbach, G. Allgemeine und anorganische Chemie, 3. Aufl. 165 [L]. – Dissoziationskonstante des Hydrazins 401.
Schweitzer, G. K., siehe Moeller, Th.
Schwertner, F., siehe Weihrich, R.
Scott, M. B., siehe Brew, W.
Seemann, W., siehe Remy, C.
Seidel, W., siehe Fischer, W.
Seil, G. E. Eisen(II)-Bestimmung in Chromit 185.
Seipold, O., siehe Stamm, H.
Selke, W. Bestimmung von Kalium 319.
Semerano, G. Polarographische Bestimmung von Fremdmetallen in Blei 338.
Seuthe, A. Bestimmung des Phosphors im Stahl 436.
Shead, A. C., und Bailey, Ph. S. Krystallwinkel und krystalloptische Verhältnisse am Kupferpyridinperchlorat 271.
Shear, M. J. Nachweis von Vitamin D 154.
Shen, Shing-Sung, siehe Chen, Yien-Chung.
Shing-Sung Shen, siehe Yien-Chung Chen.
Shoemaker, E., siehe Elving, Ph. J.
Shrewsbury, G. I., siehe Godfrey, P. R.
Shurawlewa, M. G., und Tschufarow, G. I. Bestimmung kleiner Kohlenstoffgehalte im Stahl 446.
Sideris, C. P., Young, H. X., und Chun, H. H. Q. Eisenbestimmung mit Nitroso-R-Salz 179.
Silbereisen, K., siehe Stockhausen, F.
da Silveira Feijo, A. H. Bestimmung des Schwefels im Stahl 434.
Silverman, L. Eisenbestimmung in titanhaltigen Aluminiumlegierungen 174.
Silverman, L., Yunker, A., und Gearing, A. Eisenbestimmung in Aluminiumlegierungen mit hohem Siliciumgehalt 174.
Simon, A. C., Miller, P. S., Edwards, J. C., und Clardy, F. B. Bestimmungen von Eisen und Zinn nebeneinander in Legierungen (Bronzen) 175.
Sims, W. E. Titration freier Säure neben Metallsalzen mit Natriumhydrogencarbonatlösung 36.
Singer, I. H., und Milner, M. N. Abscheidung von Eisen in pharmazeutischen Zubereitungen 312.
Skolnik, H., und McNabb, W. M. Zinkreduktor zur Reduktion von Eisen(III)-salz 173.
Slade, R. E. Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan 455.
Smart, R. Natriumbestimmung in Aluminium und seinen Legierungen 80.
Smith, G. F., siehe Cagle, F. Wm.
Smith, G. F., und Wilcox, C. S. Indikatoren für Jodattitrationen 402.
Smith, I. Kaliumbestimmung in organischen Stoffen 82.
Smyth, C. P., siehe Lewis, G. L.
Sobel, A. E., und Kramer, B. Bestimmung von Kalium 322.
Sobel, A. E., und Werbin, H. Bestimmung von Vitamin A in Fischleberöl 308.
Sobel, G., siehe Diemair, W.
Sörensen, J. U., siehe Langseth, A.
Somiya, T., und Nakamura, Y. Stickstoffbestimmung im Stahl 431, 432.
Soto, K., siehe Titani, G.
Souci, S. W. Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie 4. Aufl. 168 [L]. – Bestimmung von Vitamin C 312.
Spacu, G., und Spacu, P. Potentiometrische Bestimmung des Thalliums und Bleies 73.
Spacu, P., siehe Spacu, G.
Specht, F. Einwägen hochprozentiger Flußsäure 410. – Mikrotitration von Fluoriden mit Zirkonchloridlösung

418. – Colorimetrische Fluorbestimmung in Kiesen 419.
Spektor, Ss. Je., siehe Adamova, A. A.
Spengler, O., und Tödt, F. Verhalten von Glucose in alkalischer Lösung 353.
Speter, M., siehe Meyer, R. J.
Spring, W. Reaktion der Polathionate mit Sulfid-Ion 347.
Sreenivasan, A., siehe Patel, S. M.
Ssoifer, P. A., siehe Kulberg, L. M.
Ssossnowski, B. A., und Ussatenko, Ju. I. Bestimmung des Eisens in Chromeisenstein 189.
v. Stackelberg, M., siehe Fresenius-Jander. Handbuch der analytischen Chemie 392 [L].
Stadie, siehe Schmalfuß.
Stage, H., siehe Schultze, R. G.
Stamm, H., Goehring, M., und Feldmann, U. Darstellung von Kaliumtrithionat und Kaliumtetrathionat 348.
Stamm, H., Seipold, O., und Goehring, M. Reaktion der Polythionate mit Alkalisulfit 346.
Stanley, J. K., und Yensen, T. D. Apparat zur Kohlenstoffbestimmung im Stahl 447.
Starks, D. T., siehe Bacon, F. R.
Stastny, F., siehe Kurtenacker, A.
Staudinger, H. Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. 5. Aufl. unter Mitarbeit von W. Kern 450 [L].
v. Stein, P. Photometrische Eisenbestimmung mit Dimethylglyoxim 176.
Steinle, H. Bestimmung von SO_3 und H_2SO_4 im flüssigen Schwefeldioxyd 340. [Or].
Stempel, B. Nachweis von Glycerin durch Kondensation mit Aminobenzol zum Chinolin 232 [Or].
Stengel, E. Bestimmung von metallischem Eisen in Gegenwart basischer Schlacken 183.
Stetter, H. Enzymatisches Verfahren zur Fluorbestimmung 419. – Siehe auch Helferich, B.
Stockhausen, F., und Silbereisen, K. Bestimmung der Gummistoffe 136.
Stoelzner, W. Nachweis von Vitamin D 154.
Strecker, W.-Mahr, C. Chemische Übungen für Mediziner, 9. Aufl. 383 [L].
Strohecker, R. Bestimmung der Ascorbinsäure nach Tillmans 198.
Stuewer, R. F., siehe Olsen, A. G.
Sullivan, M. H., und Hess, W. C. Colorimetrische Cystinbestimmung 468.
Sullivan, M. X., siehe de Witt, I. B.
Summerford, T., Dalton, D., und Johnson, R. Bestimmung von Alkalicarbonat und Alkalibicarbonat 85.
Swift, L. H., und Lee, T. L. Bestimmung von Jodat, Bromat oder Permanganat neben Kupfer 295.

Täufel, K., und Burmeister, H. Verhalten der Saccharose bei technologischen Prozessen. I. Modellversuche in saurer Lösung 352 [Or].
Tak-Ho-Sun, Willems, F., und Geller, W. Bestimmung von Wasserstoff im Stahl 430.
Tanaka, N. Colorimetrische Mikrobestimmung von Eisen und Kobalt in Mineralien 183.
Tananaeff, N. A. Überführung der Metallfluoride in Oxalate 326.
Tananaev, I. V., und Deichman, E. N. Trennung großer Mengen Eisen von kleinen Mengen Zn, Co, Ni, Mn, Cd, Cu und Ti 189.
Tanteri, Barbara. Acidimetrische Thoriumbestimmung 400.
Tartakovskii, V. Ya. Rückgewinnung des Urans aus Rückständen der Natriumbestimmung 79.
Tarugi. Eisen(III)-rhodanid 104, 124.
Tassily, E., siehe Féry, Ch.
Taylor, Alice, und Nims, L. F. Löslichkeit von Silberbromid, -chlorid und -azid 21, 26.
Taylor-Austin, E. Bestimmung der oxydischen Einschlüsse im Roheisen 428. – Sauerstoffbestimmung im Stahl 428.
Testori, M., siehe Guastalla, B.
Thanheiser, G., und Dickens P. Schwefelbestimmung im Stahl 388.
Thiel, A. Eisen(III)-Bestimmung auf Grund der Reaktion mit Rhodanid 107.
Thilo, E. Anorganische Chemie in Frage und Antwort 167 [L].
Thiry, G., Titration von Eisen(II)-chlorid mit Cer(IV)-sulfatlösung 172.
Thompson, C. R., Ewan, M. A., Hauge, S. M., Bohren, B. B., und Quackenbush, F. W. Chemische

Bestimmung von Vitamin A in Trockenei 307.
Thompson, J. G. Bestimmung des Wasserstoffs im Stahl 431.
Thomson, T. R., siehe Barham, H. N.
Thorin, E. G. Thioharnstoffderivate, Entschweflung durch Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung 134.
Tikhomirov, I. F., siehe Dubnikov, I. M.
Tisdall, F. F., siehe Kramer, B.
Titani, G., und Soto, K. Austausch von Sauerstoffatomen im Zucker gegen „schweren" Sauerstoff 353.
Tödt, Fr. Colorimetrische Bestimmung der Bodenreaktion und des Kalkbedarfs im Boden 203.
Tödt, F., siehe Spengler, O.
Tomiček, O., siehe Fresenius-Jander. Handbuch der analytischen Chemie 393 [L].
Toribara, T. Y., siehe Willard, H. H.
Touhey, W. O., siehe Redmond, J. C.
Trafelet, L. Analyse wasserlöslicher Chlorhydrine und anderer organischer Chloride 452.
Treadwell, W. D., siehe Bolliger, H. R., siehe ferner Niericker, R.
Treadwell, W. D., und Schaeppi, Y. Konstitution von Molybdänblau 409.
Treadwell, W. D., und Schaufelberger, F. Löslichkeit des Quecksilbersulfides 396.
Trenner, N. R., Walker, R. W., Arison, B., u. Buhs, R. P. Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan durch Infrarot-Spektroskopie 454.
Trigg, H., siehe Gurry, R. W.
Trochan, A., siehe Brabson, I. A.
Tschernichow, Ju. A., und Wendelstein, Je. I. Bestimmung des Fluors in Beryllium-Materialien 416. – Siehe auch Chernikov, Yu. A.
Tschirch, E. Nachweis von Trikresylphosphat in Speiseölen 234.
Tschufarow, G. I., siehe Shurawlewa, M. G.
Tuemmler, F. D., siehe Lykken, L.
Tufts, L. E., siehe Kimbull, R. H.
Turnbull, S. G., Benning, F. A., Feldmann, G. W., Linch, A. L., McHarness, R. C., und Richards, M. K. Bestimmung von elementarem Fluor 410.

Uhlen, G., siehe Haul, R.
Uhlig, H. H., siehe Naughton, J. J.
Ulich, H. Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie, 5. Aufl. 267 [L].
Urban, F., Milder, B., und Carruthers, C. Mikrobestimmung von Vitamin A und Carotin 197.
Urbanyi, L. Colorimetrische Eisenbestimmung mit 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure 183.
Usataya, E. S. Bestimmung von zwei- und dreiwertigem Eisen in säurelöslichen sulfidischen Erzen 188.
Uspenskaja, T. A., siehe Chernikov, Yu. A.
Ussatenko, J. u. I., siehe Ssossnowski, B. A.

Vas, K. Prüfung der Butter auf Verdorbenheit 306.
Vasiljeva, K. D., siehe Kokorin, A. I.
Vastagh, G. Bestimmung von Aneurin in Lebensmitteln und Vitaminpräparaten 461.
Vaucher, R., siehe Monnier, D.
Verma, M. R., siehe Kapur, R. L.
Vieböck, F., und Brecher, C., Acidimetrische Bestimmung von Allylsenföl 130.
Vigna, N. Sauerstoffbestimmung im Stahl 427.
Villforth, H., siehe Hennig, K.
v. d. Vlugt, L. S. Colorimetrische Eisenbestimmung auf Grund der Reaktion mit Rhodanid 107, 125.
Vogelsson, Je. I., Kalmykowa, N. W., und Golowjewa, S. S. Eisenbestimmung durch Titration mit Vanadat in Aluminiumlegierungen und in Bronze 173.
Volpers, F., siehe Brockmann, H.
Volynets, M. I., siehe Degtyarev, I. J.

Wachsmuth, H. Empfindliche Vitamin B_1-Farbreaktion 198.
Wait, R. Nachweis von Vitamin D 154.
Waldbauer, L., und Rue, S. O. Siliciumbestimmung in Ferrosilicium 442.
Walker, R. W., siehe Trenner, N. R.
Wall, M. E., und Kelley, E. G. Bestimmung von Tocopherol in Pflanzengeweben 313.
Walters, S. L., und Miller, R. R. Analyse von Natrium-Kaliumlegierungen 85.
Walther, siehe Weinmann.
Warshowsky, B., siehe Elving, Ph. J.
Webster, T. A., siehe Rosenheim, O.
Wegner, H., siehe Kröner, W.

Weibke, F., siehe Geilmann, W.
Weihrich, R., und Schwertner, F. Stahluntersuchung mit Tüpfelreaktionen 281.
Weiner, R. Potentiometrische Bestimmung von Chlorit 293.
Weinmann und Walther. Bestimmung der gesamten schwefligen Säure in Süßmosten 191.
Welch, E. T., siehe Huckabay, W. B.
Wells, J. E., und Barraclough, K. C. Bestimmung des Wasserstoffs im Stahl 431.
Wendelstein, Je. I., siehe Tschernichow, Ju. A.
Wendland, G. Bestimmung von Formaldehyd und Hexamethylentetramin in Nahrungsmitteln 190. – Qualitätsbeurteilung von Trockenei 194. – Bestimmung von Vitamin C 310, 312.
Wenger, P., siehe Monnier, D.
Wenger, P.-E., siehe van Nieuwenburg, C. J.
Wenger, P., und Duckert, R. Eisenreaktionen 170.
Wenig, K., siehe Kodiček, E.
Wentworth, R. L., siehe Broughton, D. B.
Werbin, H., siehe Sobel, A. E.
Werkman, C. H., siehe Paretsky, D.
Werner, H., siehe Schmalfuß, H.
Wernet, J., siehe Fischer, W.
Wesly, W. Bestimmung von metallischem, zweiwertigem und dreiwertigem Eisen nebeneinander 186.
West, J. L. Gravimetrische Bestimmung des Phosphors im Stahl 435.
Westphal, W. H. Kleines Lehrbuch der Physik ohne Anwendung höherer Mathematik 384 [L].
Wetternik, L., siehe Schlesinger, E.
Wettstein, P. Nachweis von Magermilch in Vollmilch 194.
Whetsel, K. B., siehe Melaven, A. D.
Wichers, E., siehe Gilchrist, R.
Wichmann, H. J., siehe Dahle, D.
Widmeyer, J. H., siehe Parrish, J. H.
Wiechowski, W., siehe Jablczinski, K.
Wigner, J. H. Universalindikator 72.
Wilcox, C. S., siehe Smith, G. F.
Willems, F., siehe Tak-Ho-Sun.
Williams, D., und Haines, G. S. Bestimmung des Natriums in Kaliumhydroxyd 81.
Williams, H. A. Fluortitration mit Thoriumnitratlösung 416.
Willard, H. H., Toribara, T. Y., und Holland, L. N. Destillationsapparatur zur Fluorbestimmung 420.
Willits, C. O., siehe Ogg, C. L.
Wilson, J. T., und Bennett, J. Schwefelbestimmung in Gußeisen 434.
Windaus, A. Trennung von Steringemischen durch Adsorption 254.
Winterfeld, K. Einführung in die organisch-präparative pharmazeutische Chemie, 2. Aufl. 317 [L].
Wise, L. E., Murphy, M., und d'Addieco, A. A. Herstellung von Holocellulose 315.
Wise, L. E., und Ratliff, E. K. Isolierung der Hemicellulosen und summarische Analyse von Holz 315.
De Witt, I. B., und Sullivan, M. X. Spektrophotometrische Bestimmung von Vitamin D 313.
Wohl, A. Aufbauende Prozesse bei der Hydrolyse von Di- und Polysacchariden 353.
Wolff, L. K. Photometrische Bestimmung von Vitamin D 156.
Woolaver, L. B., siehe Marvin, G. G.
Wooten, L. A., und Guldner, W. G. Bestimmung kleiner Kohlenstoffgehalte im Stahl 446.
Woy, R. Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat 100.
Wrigge, F. W., siehe Geilmann, W.
Wunsch, siehe Lubberger.
Wurzschmitt, B. Sulfitometrische Bestimmung von Doppelbindungen 241 [Or]. – Nachweis und Bestimmung von o-Trikresylphosphat bzw. o-Kresol in technischem Trikresylphosphat und in weichgemachten Kunststoffen 233 [Or.]

Yavoiskii, V. I. Bestimmung von Wasserstoff im Stahl 430.
Yensen, T. D., siehe Stanley, J. K.
Yien-Chung Chen, und Shing-Sung Shen. Entfernung der Phosphat-Ionen vor der Natriumbestimmung 78.
Yoe, J. H., und Letcher, Jones A. Colorimetrische Eisenbestimmung mit 1,2-Dioxyphenyl-3,5-disulfosaurem Natrium (Tiferron) 181.
Young, H. X., siehe Sideris, C. P.

Young, R. S. Maßanalytische Eisenbestimmung 174.
Yung Hwang, siehe Brockmann, H.
Yunker, A., siehe Silverman, L.

Zahn, V., siehe Brooks, F. R.
Zellner, H. Rechnen mit dem Dreiecksdiagramm. Schnellbestimmungen von Mischungen und Entmischungen im ternären Flüssigkeitssystem 372 [Or].
Zimmerli, A., siehe Nield, H.
Zimmermann, Agnes, siehe Hacker, W.
Zlotowski, I. und Kolthoff, I. M. Polarographische Bestimmung von Kalium, Natrium und Lithium 269. – Polarographische Bestimmung von Calcium 394.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.
Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Ablaufsirupe, Prüfung auf Raffinose 192.
Absorptionsanalyse, röntgenographische 386.
Acetoin, Nachweis 364.
Acetonbestimmung, Apparat 126.
Acidimetrische Bestimmung von Aluminium 275.
Acidimetrische Titration stark gefärbter Flüssigkeiten 268.
Adipinsäure, Nachweis in Backpulvern, Heiß- und Kaltgetränken 191.
Adsorption an Aluminiumoxyd zur Anionentrennung 389.
Adsorption zur Bestimmung von Vitamin D und von Sterinen 254.
Adsorptionsindikator, Diphenylaminblau 222.
Adsorptionsindikator, N-Methyldiphenylaminrot für die argentometrische Bestimmung von Chlorid und Bromid 222.
Adsorptionsindikatoren zur Bestimmung von Aziden durch Fällungstitration 21.
Adsorptionsreihe der Anionen 389.
Aethylen, Bestimmung in Gasen 453.
Aethylendichlorid, Chlorbestimmung 452.
β-Alanin, Bestimmung in tierischen und pflanzlichen Objekten 199.
Alkalicarbonat, Bestimmung neben Alkalibicarbonat 85.
Alkalien, Bestimmung in Mineralien, Brennstoffaschen und feuerfesten Stoffen 84.
Alkalibicarbonat, Bestimmung neben Alkalicarbonat 85.
Alkalipotentiometrische Titration von Schwermetallsalzen und der Vanadinsäure 72.
Alkaloide, Identifizierung und Unterscheidung 242.
Alkyldisulfide, Bestimmung in Ab- und Anwesenheit von Mercaptanen 299.
Allgemeine und anorganische Chemie (Schwarzenbach) 165 [L].
Allylsenföl, acidimetrische Bestimmung 130.
Aluminium, Abscheidung mit Salzsäuregas 273; acidimetrische Bestimmung 275; Bestimmung des Carbidkohlenstoffs 396; Nachweis im Stahl mit Tüpfelreaktionen 279.
Aluminium und Legierungen, Bestimmung des Natriums 79.
Aluminiumlegierungen, Bestimmung des Eisens 173, 174, 176, 180; polarographische Analyse 276.
Amidosulfonsäure, Hydrolyse 321; Umsetzung mit Nitrit 320.
Ammoniak, Bestimmung in Pflanzennährlösung 468.
Ammoniumphosphormolybdat, Zusammensetzung 100.
Amperometrische Titration von Styrol mit Bromat 301.
Analyse, Einleitung in die chemische Analyse (Medicus) 208 [L]; quantitative chemische Analyse (Autenrieth-Keller) 207 [L].

Analytische Chemie, Anleitung zum Praktikum (Souci) 168 [L]; rationelle Wortabkürzungen in der analytischen Chemie 70.
Aneurin, Bestimmung in Lebensmitteln und Vitaminpräparaten 461.
Anionen, Adsorptionsreihe 389.
Anionentrennungen durch Adsorption an Aluminiumoxyd 389.
Anlagerungsverbindungenstickstoffhaltiger organischer Basen an Jodmonochlorid 12.
Anleitung zur Harnuntersuchung (Fischler) 470 [L].
Anleitung zur Maßanalyse (Medicus) 208 [L].
Anleitung zur organischen qualitativen Analyse (Staudinger) 450 [L].
Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie (Souci) 168 [L].
Anorganisch-chemische Analyse (G. O. Müller) 268 [L].
Anorganische Chemie in Frage und Antwort (Thilo) 167 [L.].
Anorganische Chemie (Schwarzenbach) 165 [L].
Aromabestimmung bei Erdbeeren und Himbeeren 62.
Arsen, Nachweis in Brühwürfeln, Pasten und ähnlichen Erzeugnissen 196.
Arsenprobe nach Reinsch 196.
Arneibuch, Aufruf für Neuauflage 92.
Ascorbinsäure, Bestimmung im Sanddornbeerensaft 198; Bestimmung nach Tillmans 198; polarographische Bestimmung 462; siehe auch Vitamin C.
Azid-Ion, Molrefraktion; Struktur; Verhalten an der tropfenden Quecksilber-Kathode 22.
Azide, Bestimmung durch Fällungstitration mit Adsorptionsindikatoren 21.
Azofarbstoffe zum Magnesium-Nachweis 1.

Backpulver, Nachweis von Adipinsäure 191.
Bäckereihefen, Gummistoffe 136.
Basische Schlacken, Bestimmung von Schwefel und Eisen 188.
Bathmometrie 71.
Benzotrichlorid, Reaktion mit Phenolen 236.
Beryllium, Bestimmung kleinster Mengen 272.
Beryllium-Materialien, Bestimmung des Fluors 416.
Bestrahlte Vollmilch, Bestimmung von Vitamin D_3 261.
Bezugselektroden für elektrometrische Titrationen 73.
Biologisches Material, polarographische Bestimmung von Zinn 458.
Blausäure, Bestimmung in Nahrungsmitteln 306.
Blei, Bestimmung in Kraftstoffen (Bleitetraäthyl) 315; Bestimmung in Mennige 332; Dampfdrucke 335; Nachweis im Stahl mit Tüpfelreaktionen 284; polarographische Bestimmung in Aluminiumlegierungen 276; polarographische Bestimmung von Fremdmetallen 338; potentiometrische Bestimmung 73; Titration mit Molybdat 382.
Bleidioxyd, Zusammensetzung 337.
Bleiglanz, Analyse 96.
Bleioxyde, feste Lösungen von Sauerstoff in Bleioxyden 333; Reduktion mit Wasserstoff 332.
Bleisalicylat, Analyse und Darstellung 338.
Bleitetraäthyl, Ausmittlung und quantitative Bestimmung in Organteilen und Lebensmitteln 19; Bestimmung in Kraftstoffen 315; Schnellbestimmungsverfahren in Kraftstoffen 6, 339.
Blut, Bestimmung des Fluors 417; p_H-Messung 71.
Blutserum, Bestimmung von Natrium 78.
Boden, Bestimmung des Fluors 417; Bestimmung der Reaktion und des Kalkbedarfs 203; maßanalytische Bestimmung des Eisens 172.
Bodenreaktion, colorimetrische Bestimmung 203.
Bodenuntersuchung, chemische 317.
Borat, Bestimmung in Thermalquellen 464.
Borfluorid zum Nachweis der Borsäure 3.
Borsäure, Nachweis als Borfluorid 3.
Branntkalk, Einwirkung von Kohlendioxyd 214.
Brauerei- und Bäckereihefen, Gummistoffe 136.
Brennstoffaschen, Bestimmung der Alkalien 84.
Brennwein, Untersuchung nach der stufenphotometrischen Methode 192.
Bromat, jodometrische Bestimmung in Anwesenheit von Kupfer 294.
Brom-Ion, argentometrische Bestimmung mit N-Methyldiphenylaminrot als Adsorptionsindikator 222; jodo-

metrische Mikrobestimmung 423; Mikronachweis 292.
Bronze, Bestimmung des Eisens 173, 177; Bestimmung von Eisen und Zinn 175.
Brühwürfel, Nachweis von Arsen 196.
Budapester Thermalquellen, Untersuchung 464.
Bukettstoffe, Extraktion aus Wein mit Pentan 62.
Butter, Prüfung auf Verdorbenheit 306.
Buttermilch, Einfluß von Formalin auf das Ergebnis der Fettbestimmung nach Gerber 194.
2,3-Butylenglykol, Bestimmung 206.

Cadmium, Trennung kleiner Mengen von großen Mengen Eisen 189.
Calcium, Bestimmung in manganhaltigen Erzen 395; photometrisch-nephelometrische Schnellbestimmung 85; polarographische Bestimmung 393, 394; Trennung von Mangan 395.
Calciumcarbonat, Bildung des basischen Carbonats $CaO \cdot CaCO_3$ beim Glühen 213.
Calciumoxalat, Verhalten beim Erhitzen 217.
Carbamid-Bestimmung, Apparat 126.
Carbidkohlenstoff, Bestimmung in Aluminium 396.
β-Carotin, Bestimmung in süßen Kartoffeln 308.
Carotin, Mikrobestimmung 197.
Carotinoide, Bestimmung in Trockenei 307.
Carotinoide mit Vitamin A-Wirkung, Bestimmung mittels der chromatographischen Analyse 246.
Castrix-Base, photoanalytischer Nachweis 366.
Cellulose, Bestimmung in Pappelhölzern 316.
Chemie, allgemeine und anorganische (Schwarzenbach) 165 [L].
Chemische Übungen für Mediziner (Strecker-Mahr) 383 [L].
Chemisches Praktikum für Mediziner (Bode-Ludwig) 384 [L].
Chlor, Bestimmung in wasserlöslichen Chlorhydrinen und anderen organischen Chloriden 452; Bestimmung durch Verbrennung mit Kalk in organischen Stoffen 456.
Chlor-Ion, Mikronachweis 292; oxydimetrische Mikrobestimmung 292.
2-Chlor-4-dimethylamino-6-methylpyrimidin siehe Castrix-Base.
Chlorate, Ermittlung in Fleisch und Wurstwaren 196.
Chlorhydrine, Analyse 452.
Chlorid, argentometrische Bestimmung mit N-Methyldiphenylaminrot als Adsorptionsindikator 222.
Chlorit, potentiometrische Bestimmung 293.
Chlorwasserstoff, Bestimmung neben Chlor 423.
Chrom, Nachweis im Stahl mit Tüpfelreaktionen 281; Bestimmung als Chromylchlorid 400; Bestimmung neben Thorium 400.
Chromatographische Adsorption, Trennung farbloser Stoffe 74.
Chromatographische Analyse, Bestimmung der Carotinoide mit Vitamin A-Wirkung 246.
Chromatographische Bestimmung von Vitamin A 462.
Chromeisenstein, Bestimmung des Eisens 189; siehe auch Chromit.
Chromit, Eisen(II)-Bestimmung 185.
Colorimetrie siehe Kolorimetrie.
Cyclopropan, Bestimmung durch selektive Absorption 453.
Cystin, Bestimmung in Pflanzensubstanzen 468.

Dampfdrucke von Blei 335.
DDT, Bestimmung in Milch 305; colorimetrische Bestimmung in Milch und fetthaltigen Stoffen 306.
p,p'-DDT, Bestimmung im technischen DDT 467.
Destillation, Erfassung flüchtiger Stoffe aus Naturprodukten durch Destillation 62.
Destillationsapparaturen 64.
Deuterium, Austausch gegen Wasserstoff im Zucker 353.
Dextrinähnliche Stoffe in Kunsthonig 353.
Diacetyl, Nachweis 364.
Diäthylbleidichlorid, Fällung, Isolierung und quantitative Bestimmung 8; Dipolmoment 9.
Dichloräthylen, Chlorbestimmung 452.
Dichlor-isopropyl-äthylen, Chlorbestimmung 452.
Diphenylaminblau als Adsorptionsindikator 222.
Dipolmoment von Diäthylbleidichlorid 9.
α-Dipyridyl-Eisen(II)-Komplex als Redoxindikator 166; Oxydationspotential 268.
Disaccharide, Hydrolyse 353.

Dithizonate der Metalle, Extrahierbarkeit 286.
Doppelbindungen, sulfitometrische Bestimmung 241.
Dreiecksdiagramm, Schnellbestimmungen von Mischungen und Entmischungen im ternären Flüssigkeitssystem 372.
Dreiwertiges Eisen siehe Eisen.

Eidotter, Nachweis der Methylketone 66.
Eigelb, Bestimmung im Weißei 460.
Einführung in die organisch-präparative pharmazeutische Chemie (Winterfeld) 317 (L).
Einleitung in die chemische Analyse (Medicus) 208 (L).
Eisen, Abscheidung in pharmazeutischen Zubereitungen 312; Bestimmung des Eisen(II)-gehaltes von Vivianit 184; Bestimmung des metallischen Eisens in Schlacken 229; Bestimmung des zweiwertigen Eisens neben dreiwertigem Eisen 184; Bestimmung des zweiwertigen Eisens in natürlichen Phosphaten 178; Bestimmung durch Titration mit Vanadat 173; Bestimmung in Aluminiumlegierungen mit hohem Siliciumgehalt 174; Bestimmung in Aluminiumlegierungen und in Bronze 173; Bestimmung in basischen Schlacken 188; Bestimmung in Chromeisenstein 189; Bestimmung in Eisenerzen und Schlacken 179; Bestimmung in Leichtmetallen 180; Bestimmung in Messing, Bronze, besonders in Siliciumbronze 177; Bestimmung in rotem Phosphor 177; Bestimmung in sauren, chromhaltigen Martinofenschlacken 189; Bestimmung in titanhaltigen Eisenlegierungen 174; Bestimmung neben Zinn in Legierungen 175; Bestimmung von Eisen(II)-oxyd, Eisen(III)-oxyd und Eisensulfid nebeneinander 187; Bestimmung von metallischem Eisen neben Eisenverbindungen in Magnetit, gemischten Oxyden und in Schwammeisen 183; Bestimmung von metallischem Eisen in Gegenwart basischer Schlacken 183; Bestimmung von metallischem, zweiwertigem und dreiwertigem Eisen nebeneinander 186; Bestimmung von zwei- und dreiwertigem Eisen in säurelöslichen sulfidischen Erzen 188; colorimetrische Bestimmung 176; colorimetrische Bestimmung mit 1,2-Dioxyphenyl-3,5-disulfosaurem Natrium (Tiferron) 181; colorimetrische Bestimmung mit α,α′-Dipyridyl und α,α′,α″-Tripyridyl 178; colorimetrische Bestimmung mit 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure 183; colorimetrische Bestimmung mit Nitroso-R-Salz 179; colorimetrische Bestimmung mit o-Phenanthrolin 177; colorimetrische Bestimmung mit Rhodanid und mit Thioglykolsäure 183; colorimetrische Bestimmung mit Salzsäure 179; colorimetrische Bestimmung mit Sulfosalicylsäure 180; colorimetrische Bestimmung neben großen Mengen Kupfer und Nickel 182; colorimetrische Bestimmung neben Kobalt 183; colorimetrische Mikrobestimmung mit α-Dipyridyl 178; colorimetrische Mikrobestimmung neben Kobalt in Mineralien 183; Eisen(II)-Bestimmung in Anwesenheit von Titan 188; Eisen(II)-Bestimmung in Chromit 185; Eisen(II)-Bestimmung in säureunlöslichen Materialien 184; gewichtsanalytische Bestimmung 171; konduktometrische Bestimmung mit Sulfosalicylsäure in Erzen 171; maßanalytische Bestimmung 171; maßanalytische Bestimmung durch Titration mit Quecksilber(I)-nitratlösung 172; maßanalytische Schnellbestimmung des Eisens in titanhaltigen Silicaten 188; mikroanalytische Bestimmung 173, 174; Mikrobestimmung von zweiwertigem Eisen in Silicaten 185; Nachweis in Werkstoffen mit Tüpfelreaktionen 284; photometrische Bestimmung mit Dimethylglyoxim 176; photometrische Bestimmung mit o-Phenanthrolin in Aluminiumlegierungen 176; polarographische Bestimmung in Aluminiumlegierungen 276; potentiometrische Bestimmung von metallischem Eisen, festen Eisenoxydul, Eisenoxyd und löslichen zwei- und dreiwertigen Eisensalzen nebeneinander 229; qualitative Reaktionen 170; rhodancolorimetrische Bestimmung kleiner Mengen 104; Trennung großer Mengen Eisen von kleinen Mengen Zn, Co, Ni, Mn, Cd, Cu, Ti 189; siehe auch Gußeisen, Roheisen, Stahl.
Eisen(II)-chlorid, Titration mit Cer(IV)-sulfatlösung 172.
Eisen(II)-Dipyridyl als Redoxindikator 166.

Eisen(II)-Ion, qualitativer Nachweis 171; siehe auch Eisen.
Eisen(II)-oxyd, Bestimmung neben Eisen(III)-oxyd und Eisensulfid 187.
Eisen(II)-salz, Titration mit Cer(IV)-sulfatlösung oder Kaliumjodatlösung in Gegenwart organischer Stoffe 172.
Eisen(II)-salz-Titerlösungen, Veränderlichkeit und ein Weg zur Konstanthaltung des Wirkungswertes 39.
Eisen(II)-sulfatlösung, Oxydierbarkeit durch Luftsauerstoff 40.
Eisen(III)-hydroxyd, Fällung 171.
Eisen(III)-Ion, Phosphattitration 43; Reaktion mit Rhodan-Ionen 106.
Eisen(III)-oxyd, Bestimmung neben Eisen(II)-oxyd und Eisensulfid 187.
Eisen(III)-rhodanid 104.
Eisen(III)-salz, Reduktion im Silberreduktor, im Zinkreduktor 173; Reduktion mit Kupferpulver 174; mit Nickelmetall 175.
Eisenerze, Bestimmung des Eisens 179; konduktometrische Bestimmung des Eisens mit Sulfosalicylsäure 171.
Eisenoxyd siehe Eisen.
Eisenoxydul siehe Eisen.
Eisenpräparate, pharmazeutische, Bestimmung des Eisengehaltes 172.
Eisensalicylat zur photometrischen Fluorbestimmung 169.
Eisensalze, Bestimmung freier Säure in Gegenwart von Eisensalzen 27; Bestimmung freier Säure neben Eisensalzen mit Natriumhydrogencarbonatlösung 36.
Eisensulfid, Bestimmung neben Eisen(II)-oxyd und Eisen(III)-oxyd 187; Bestimmung im Stahl 428.
Eiweißstoffe, Mikroschnellbestimmung im Serum 91.
Elektroanalytische Schnellmethoden (Schleicher) 168 [L].
Elektrochemisches Praktikum (E. Müller) 165 [L].
Elektrolytische Mikrobestimmung von Metallen 76.
Elektrolytisch-potentiometrische Analyse 386.
Elektrometrische Titrationen, Glaselektroden als Bezugselektroden 73.
Enteiweißtes Serum, Mikrobestimmung des Gesamtschwefels 90.
Enzymreaktionen zur Beurteilung von Trockengemüsen 197.
Erdbeeren, Aromabestimmung 62.
Erze, Bestimmung von zwei- und dreiwertigem Eisen in sulfidischen Erzen 188; siehe auch manganhaltige Erze.
Eutektische Mischungen, Schmelzpunktsbestimmung zur Identifizierung kleinster Mengen organischer Substanzen 76.
Explosionen bei der Bestimmung des Kobalts als Kaliumnatriumkobaltnitrit 86.
Extinktionsmessungen, Genauigkeit 167.
Extrahierbarkeit eines Metalls als Dithizonat 286.
Extraktion, Erfassung flüchtiger Stoffe aus Naturprodukten durch Extraktion 62.
EYal-Stahl, Bestimmung des Phosphors 438.

Farblose Stoffe, Trennung durch chromatographische Adsorption 74.
Farbstoffe, künstliche, Nachweis 190.
Federzahl 195.
Fehlingsche Lösung, Ersatz 206.
Ferroäthylendiaminsulfat als Urtitersubstanz in der Maßanalyse 166.
Ferrochrom, Bestimmung des Phosphors 439.
Ferrolegierungen, Bestimmung des Phosphors 439; Bestimmung des Stickstoffs 432.
Ferromangan, Bestimmung des Phosphors 439.
Ferromolybdän, Bestimmung des Phosphors 439.
Ferrosilicium, Bestimmung des Siliciums 442.
Ferrotitan, Bestimmung des Phosphors 439.
Ferrovanadin, Bestimmung des Phosphors 439.
Fett, Nachweis von synthetischem Fett 459.
Fettbestimmung nach Gerber in Buttermilch, Einfluß von Formalin 194; siehe auch Rahmfettbestimmung.
Fette und fette Öle (Lüde) 464 (L.).
Fettgehalt, Einfluß auf den Fremdwassergehalt von Fleischbrühwürsten 195.
Fetthaltige Stoffe, colorimetrische Bestimmung von DDT 306.
Fettsäuren, Bestimmung in Trockenei 306, 307.
Feuerfeste Stoffe, Bestimmung der Alkalien 84.
Fische, Untersuchung mittels der Luminiscenzanalyse 461.
Fischleberöl, Bestimmung von Vitamin A 308.

Fleisch und Wurstwaren, Beziehungen zwischen Kalorienwert und Fremdwassergehalt 195.
Fleisch, Ermittlung von Chloraten und Fluoriden 196.
Fleischbrühwürste, Einfluß des Fettgehalts auf den Fremdwassergehalt 195.
Flüchtige Stoffe aus Naturprodukten, Erfassung durch Extraktion und Destillation 62.
Fluor, Bestimmung als Bleichlorfluorid 412; als Calciumfluorid 411; Bestimmung des elementaren Fluors 410; Bestimmung durch Destillation 420; Bestimmung im Boden 417; im Glas 420; in Beryllium-Materialien 416; in der Luft, im Boden, im Wasser, in Knochen, Zähnen, Nahrungsmitteln, Pflanzen, im Blut und Urin 417; in Kiesen 419; in Thermalquellen 464; in Zähnen 419; colorimetrische Bestimmung mit Peroxytitansulfatlösung 419; enzymatische Bestimmung 419; Ermittlung in Fleisch- und Wurstwaren 196; Nachweis in Form kryst. Fluorsilicate 411; Nachweis mit der „Tröpfchenprobe“ 411; photometrische Bestimmung mit Eisensalicylat 169; polarographische Bestimmung 415; Titration mit Aluminiumchloridlösung 417; mit basischer Aluminiumchloridlösung 418; mit Thoriumnitratlösung 415; mit Zirkonchloridlösung 418; siehe auch Flußsäure.
Fluorid, Bestimmung in Thermalquellen 464.
Fluoride, Ermittlung in Fleisch und Wurstwaren 196.
Fluorsilicate 411 ff.
Flußsäure, Bestimmung von Kieselfluorwasserstoffsäure 422; Einwägen hochprozentiger Säure 410.
Flußsäure-Oxalsäure-Aufschluß von Silicaten 326.
Formaldehyd, Bestimmung in Nahrungsmitteln 190.
Formalin, Einfluß auf das Ergebnis der Fettbestimmungen nach Gerber in Buttermilch 194.
Freie Säure, Bestimmung neben Metallsalzen mit Natriumhydrogencarbonatlösung 36; maßanalytische Bestimmung in Gegenwart von Eisensalzen 27.
Fruchtsäfte, Bestimmung von Vitamin C 311.
Fructose 353 ff.
Fructose, Gehalt von Kunsthonig an Fructose 353.
Funkenuntersuchung von Stahl 285.
Furfurol, Beziehungen zu schwefliger Säure und Bestimmung 204; Nachweis 364.
Futtergemische, Bestimmung von Vitamin A 462.

Gärungsrückstände, Bestimmung des Glycerins 465.
Gamma-Hexachlorcyclohexan, Bestimmung durch biologischen Test 454; Bestimmung durch Chlorwasserstoffabspaltung 456; Bestimmung durch Infrarot-Spektroskopie 454; kryoskopische Bestimmung 455; polarographische Bestimmung 457.
Gase, Bestimmung von Cyclopropan, Propylen und Äthylen 453; jodometrische Bestimmung des Sauerstoffs 314.
Geleefestigkeit, Bestimmung, Abhängigkeit vom Methoxylgehalt 202.
Geliergeschwindigkeit, Abhängigkeit vom Methoxylgehalt 202.
Gesamtschwefel, Bestimmung in Thermalquellen 464.
Gesamtstickstoff, Mikrobestimmung 199.
Gesteine, mikroanalytische Eisenbestimmung 173.
Gewinnung von Fetten und fetten Ölen (Lüde) 464 [L].
Glas, Bestimmung von Fluor 420.
Glaselektrode, Handhabung und Anwendung 73.
Glaselektroden als Bezugselektroden für elektrometrische Titrationen 73.
Glucose, Gehalt von Kunsthonig an Glucose 353; Verhalten in alkalischer Lösung 353; siehe auch Zucker.
Glucose-schweflige Säure 204.
Glycerin, Nachweis durch Kondensation mit Aminobenzol zum Chinolin 232; Bestimmung in Gärungsrückständen 465.
Gold, Mikronachweis 272; schnellelektrolytische Mikrobestimmung 76; Trennung von anderen Metallen der „Goldgruppe“ 271.
„Goldgruppe“, Trennung 271.
Grasspitzen, Messung der Atmung 396.
Gummistoffe, Bestimmung 136; Gummistoffe als Grundlage zum Nachweis von Nährhefen 135; Gummistoffe der Nährhefe Torula utilis 136; der Brauerei- und Bäckereihefen 136; Gewinnung 136.

Gußeisen, Bestimmung des Phosphors 437; Bestimmung des Schwefels 434; siehe auch Stahl.

Hadfield-Stahl, Bestimmung des Siliciums 445.
Halogenide, Bestimmung durch Luminiscenztitration 21.
Halogen-Ionen, Polarisierbarkeiten 22.
Handbuch der analytischen Chemie, 2. Teil, Band VI. (Fresenius-Jander) 392 [L].
Harnuntersuchung (Fischler) 470 [L].
Hefemannan-Molekül, Bau 138.
Hefemannane 136.
Hefeextrakt, Nachweis neben Fleischextrakt 136.
Heiß- und Kaltgetränke, Nachweis von Adipinsäure 191.
Hemicellulosen, Bestimmung in Holocellulosen 316; Isolierung 315.
ε-Hexachlorcyclohexan, Nachweis 456; siehe auch Gamma-Hexachlorcyclohexan.
Hexamethylentetramin, Bestimmung in Nahrungsmitteln 190.
Hexathionat siehe Polythionate.
Himbeeren, Aromabestimmung 62.
Holocellulose, Herstellung 315; Bestimmung von Hemicellulosen 316.
Holz, summarische Analyse 315.
Holzschliff, Nachweis mit Sulfanilsäure in Papier 205.
Hydrazin, Dissoziationskonstante, Hydrolysenkonstante, Bestimmung 401; Nachweis und colorimetrische Bestimmung 403.
Hydrochinon, Bestimmung 300.
Hydroxylamin, Bestimmung 403.

Indikator nach Groak 127.
Indikatoren für Jodattitrationen 402.
Indikatorpapiere, Mängel 72.
Infrarot-Spektroskopie, Bestimmung von γ-Hexachlorcyclohexan 457.
Inversionsvermögen von Stärkesirup 193.
Iridium, Trennung von den anderen Metallen der „Goldgruppe“ 271.

Jodat, Bestimmung neben Bromat und Chlorat 294; jodometrische Bestimmung neben Kupfer 294.
Jodattitrationen, Indikatoren 402.
Jodid-Ion, jodometrische Mikrobestimmung 423.
Jodmonochlorid zur Bestimmung von Bleitetraäthyl in technischen Kraftstoffen 6, 339.

Kalium, Bestimmung durch Messung der radioaktiven Strahlung 82; Bestimmung im Sylvin 82; Bestimmung in Stoffen organischen Ursprungs 82; colorimetrische Bestimmung als K_2PtJ_6 81; Halbmikrobestimmung 81; maßanalytische Bestimmung durch Permanganattitration des Kobaltnitrit-Niederschlages 81; maßanalytische Bestimmung kleiner Mengen 319; Nachweis mit Natriumkobalt(III)-nitrit, Empfindlichkeit 81; polarographische Bestimmung 269; Schnellbestimmung in den in der Kaliindustrie vorkommenden Salzen, Löserückständen usw. 82.
Kalium und Natrium, Nachweis nebeneinander 83; gleichzeitige Bestimmung 83; Bestimmung in Silicaten 83.
Kaliumhexathionat siehe Polythionate.
Kaliumhydroxyd, Bestimmung des Natriumgehaltes 81.
Kaliumnatriumkobaltnitrit, Explosionen bei der Bestimmung 86.
Kalium-Natriumlegierungen, Analyse 85.
Kaliumpentathionat siehe Polythionate
Kaliumtetrathionat siehe Polythionate.
Kaliumtrithionat siehe Polythionate.
Kalkbedarf des Bodens, Bestimmung 203.
Kalkbrennen, Untersuchung 214.
Kalorienwert, Beziehungen zum Fremdwassergehalt bei Fleisch und Wurstwaren 195.
Kartoffeln, ätherisches Öl 62.
Kartoffeln, süße, Bestimmung von Gesamt-β-Carotin 308.
Katalysator, Selen als Katalysator bei der Kjeldahlisierung 451.
Katalysatoren der Petroleumindustrie, Natriumbestimmung 79.
Keimpflanzenmethode von Neubauer 202.
Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische (L. u. A. Kofler) 298, 450 [L].
Kiesabbrände, Bestimmung von Eisen(II)-oxyd, Eisen(III)-oxyd und Eisensulfid nebeneinander 187.
Kiese, Bestimmung von Fluor 419.
Kieselfluorwasserstoffsäure, Bestimmung in Flußsäure 422.
Kindermehle, Bestimmung der löslichen Stärke 193.
Kindernährmittel, Bestimmung von Vitamin D 264.
Kirschwässer, Analyse 305.

Kjeldahlisierung, Selen als Katalysator 451.
Kjeldahlsche Stickstoffbestimmung, neuer Apparat 125.
Kleines Lehrbuch der Physik ohne Anwendung höherer Mathematik (Westphal) 384 [L].
Knochen, Bestimmung des Fluors 417.
Kobalt, colorimetrische Mikrobestimmung neben Eisen in Mineralien 183; Explosionen bei der Bestimmung als Kaliumnatriumkobaltnitrit 86; Nachweis im Stahl mit Tüpfelreaktionen 281; schnellelektrolytische Mikrobestimmung 76; Trennung kleiner Mengen von großen Mengen Eisen 189.
Kohlendioxyd, Bestimmung in der Luft 396.
Kohlenoxysulfid, Bestimmung in Thermalquellen 464.
Kohlenstoff, Bestimmung kleiner Gehalte im Stahl 446; gewichtsanalytische Bestimmung im Roheisen und Stahl 445; kernphysikalisches Verfahren zur Bestimmung im Stahl 450; Mikrobestimmung im Stahl 396.
Kolorimetrie und Spektralphotometrie (Kortüm) 384 [L].
Konduktometrische Bestimmung des Eisens 171.
Konservierte Lebensmittel siehe Lebensmittel.
Kraftstoffe, Bestimmung des Bleigehaltes (Bleitetraäthyl) 315.
o-Kresol, Nachweis und Bestimmung 233; Identifizierung 236.
Krystalloptische Verhältnisse am Kupferpyridinperchlorat 271.
Krystallwinkel von Kupferpyridinperchlorat 271.
Künstliche Farbstoffe, Nachweis 190.
„Künstliche Höhensonne-Original Hanau", Anwendung in der qualitativen Analyse 366.
Kunsthonig, Gehalt an Fructose und Glucose 353; Vorhandensein dextrinähnlicher Stoffe 353.
Kunststoffe, Nachweis und Bestimmung von o-Trikresylphosphat in weichgemachten Kunststoffen 233.
Kupfer, jodometrische Bestimmung neben Jodat, Bromat oder Permanganat 295; Nachweis im Stahl mit Tüpfelreaktionen 282; Nachweis mit Thioderivaten des Salicylaldehyds 287; polarographische Bestimmung in Aluminiumlegierungen 277; schnellelektrolytische Mikrobestimmung 76; Trennung kleiner Mengen von großen Mengen Eisen 189.
Kupfer(II)-chlorid, alkali-potentiometrische Titration 72.
Kupfer(II)-Ionen, maßanalytische Bestimmung mit Natriumthiosulfat unter Einsparung von Jod 93; Phosphattitration 48.
Kupfernitrat, alkali-potentiometrische Titration 72.
Kupferphosphat, basisches 48.
Kupferpulver als Reduktionsmittel für Eisen(III)-salz 174.
Kupferpyridinperchlorat, Krystallwinkel und krystalloptische Verhältnisse 271.
Kupfersalze, Bestimmung freier Säure neben Kupfersalzen mit Natriumhydrogencarbonatlösung 36.
Kupfersulfat, alkali-potentiometrische Titration 72.

Latex-Polymerisationsemulsionen, Bestimmung des Persulfats 466.
Lebensmittel, Ausmittlung und quantitative Bestimmung von Bleitetraäthyl 19; Bestimmung von Aneurin (Vitamin B_1) 461; Bestimmung von Vitamin B_1 nach dem Thiochromverfahren 309; Messung des Feuchtigkeitsgehaltes 304; Nachweis von Veränderungen in konservierten pflanzlichen Lebensmitteln 191; polarographische Bestimmung von Zinn 458; Stickstoffbestimmung ohne Destillation 304; siehe auch Nahrungsmittel.
Legierungen, Bestimmung des Natriums in Aluminiumlegierungen und in magnesiumhaltigen Legierungen 80; Bestimmung von Eisen und Zinn 175.
Legierungen aus Kalium und Natrium, Analyse 85.
Lehrbuch der organischen Chemie (Langenbeck) 296 [L].
Lehrbuch der physikalischen Chemie (Ulich) 267 [L].
Lehrbuch der Physik ohne Anwendung höherer Mathematik (Westphal) 384 [L].
Leichtmetalle, Eisenbestimmung 180.
Lipoidaminoaldehydprodukte, Bestimmung in Trockenei 307.
Lithium, Bestimmung als Perjodat 77; Bestimmung in Silicaten 77; polarographische Bestimmung 269.
Lösliche Stärke, Bestimmung besonders in Kindermehlen 193.

Löslichkeit von Silberbromid, -chlorid und -azid 21.
Luft, Bestimmung des Fluors 417; Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes 396.
Luminiscenzanalyse zur Untersuchung von Fischen 461.
Luminiscenztitration zur Bestimmung der Halogenide 21.

Magermilch, Nachweis in Vollmilch 194.
Magnesium, Bestimmung in manganhaltigen Erzen 395; colorimetrische Bestimmung mit Titangelb 274; Nachweis mit Azofarbstoffen 1; Trennung von Mangan 395.
Magnesiumhaltige Legierungen, Bestimmung des Natriums 80.
Magnetit, Bestimmung von metallischem Eisen 183.
Mahlprodukte von Roggen und Weizen, Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung 305.
Mangan, Entfernung bei der Bestimmung des Zinks, Calciums und Magnesiums 395; Nachweis im Stahl mit Tüpfelreaktionen 282; Trennung kleiner Mengen von großen Mengen Eisen 189.
Manganhaltige Erze, Bestimmung des Zinks, Calciums und Magnesiums 395.
Mangansulfid, Bestimmung im Stahl 428.
Martinofenschlacken siehe Schlacken.
Maßanalyse (Medicus) 208 [L].
Mediziner, Chemisches Praktikum für Mediziner (Bode-Ludwig) 384 [L]; Chemische Übungen für Mediziner (Strecker-Mahr) 383 [L].
Mehl, Bestimmung von Milchpulver im Mehl 460.
Mennige, Bestimmung des Bleigehaltes 332.
Messing, Bestimmung des Eisens 177.
p_H-Messung im Blut 71; Übersichtsbericht 71.
Metalle, Extrahierbarkeit als Dithizonat 286; Reaktionen mit Salicylaldehyd-äthylendiimin 286; siehe auch Schwermetalle.
Metallfluoride, Überführung in Oxalate 326.
Metallisches Eisen, Bestimmung in Gegenwart basischer Schlacken 183; Bestimmung neben Eisenverbindungen 183; Bestimmung neben zwei- und dreiwertigem Eisen 186; Bestimmung in Schlacken 229; potentiometrische Bestimmung neben festen Eisenoxydul, Eisenoxyd und löslichen zwei- und dreiwertigen Eisensalzen 229.
Methoxylgehalt, Einfluß auf die Geleefestigkeit und Geliergeschwindigkeit 202.
N-Methyldiphenylaminrot als Adsorptionsindikator bei der argentometrischen Bestimmung von Chlorid und Bromid in saurer Lösung 222.
Methylgelb, künstliche Standard-Vergleichslösung 391.
Methylglyoxal, Nachweis 364.
Methylketone aus Eidotter, Nachweis 66.
Methylorange, künstliche Standard-Vergleichslösung 391.
Methylrhodanid-Methylsenfölgemische, Analyse 133.
Methylsenföl siehe Methylrhodanid.
Mikroanalyse, quantitative organische (Pregl) 296 (L].
Mikroanalytische Eisenbestimmung 173, 174.
Mikrobestimmung der Eiweißstoffe im Serum 91; des Gesamtschwefels im enteiweißten Serum 90; des Wassers in Mineralien 269; schnellelektrolytische Mikrobestimmung von Metallen 76.
Mikronachweis von Natrium 270.
Mikrobüretten 75.
Mikro-Methoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische (Kofler, L. u. A.) 298 [L]; 450 [L].
Mikropipetten 75.
Milch, Bestimmung von DDT 305; colorimetrische Bestimmung von DDT 306; siehe auch Bestrahlte Vollmilch 261.
Milchpulver, Bestimmung im Mehl 460.
Milchsäurebestimmung, Apparat 126.
Mineralien, Bestimmung der Alkalien 84; mikroanalytische Eisenbestimmung 173; Mikrobestimmung von Eisen und Kobalt 183; Mikrobestimmung des Wassers 269.
Mischindikator nach Groak 127.
Molekulardestillation als Stufe bei der Bestimmung von Tocopherol 462.
Molrefraktion des Azid-Ions 22.
Molybdän, Bestimmung neben Wolfram, Vanadium und Eisen 407; Nachweis im Stahl mit Tüpfelreaktionen 282.
Molybdänsäure, potentiometrische Titration 74.

Nährhefe Torula utilis, Gummistoffe 136.
Nährhefen, Nachweis 135.
Nahrungsmittel, Bestimmung von Formaldehyd und Hexamethylentetramin 190.
Nahrungsmittel, Bestimmung des Fluors 417; chemische Bestimmung von Vitamin A 308; Kontrolle des Blausäuregehaltes 306; siehe auch Lebensmittel.
Nahrungsmittelkonzentrate, Bestimmung der Proteine 460.
Natrium, acidimetrische Bestimmung 79; Bestimmung in Aluminium und seinen Legierungen 79; Bestimmung in Kaliumhydroxyd 81; Mikronachweis 270; nephelometrische Bestimmung 78; photometrische Bestimmung in enteiweißtem Blutserum 78; polarographische Bestimmung 269; Rückgewinnung des Urans aus Rückständen der Natriumbestimmung 79.
Natriumbestimmung, Entfernung der Phosphat-Ionen vor der Natriumbestimmung 78.
Natrium und Kalium, gleichzeitige Bestimmung; Nachweis nebeneinander; Bestimmung in Silicaten 83.
Natrium-Kaliumlegierungen, Analyse 85.
Naturprodukte, Erfassung flüchtiger Stoffe durch Extraktion und Destillation 62.
Neutralisationskurve bei der potentiometrischen Titration der Molybdänsäure 74.
Neutralsalze starker Säuren, alkalimetrische Bestimmung 209.
Nichtmetallische Einschlüsse im Stahl, elektrolytische Bestimmungsmethode 428.
Nickel, Nachweis mit Thioderivaten des Salicylaldehyds 286; Nachweis im Stahl mit Tüpfelreaktionen 284; polarographische Bestimmung in Aluminiumlegierungen 276; schnellelektrolytische Mikrobestimmung 76; Trennung kleiner Mengen von großen Mengen Eisen 189.
Nickel-Ion, Phosphattitration 46.
Nitrat, polarographische Bestimmung 287; Schnellbestimmung 288; Bestimmung neben Nitrit 289.
Nitrit, Titration mit Amidosulfonsäure 320.
Nitrometer 76.
Organische Basen, stickstoffhaltige, Anlagerungsverbindungen an Jodmonochlorid 12.
Organische Chemie, Lehrbuch (Langenbeck) 296 [L].
Organische Chloride, Analyse 452.
Organische Disulfide, Einwirkung von alkalischem Wasserstoffperoxyd 133.
Organische Mikroanalyse (Pregl) 296 [L].
Organische qualitative Analyse (Staudinger) 450 [L].
Organische Stoffe, Bestimmung des Kaliums 82; maßanalytische Bestimmung des Eisen(II)-Gehaltes 172.
Organische Stoffe und Stoffgemische, Mikro-Methoden zur Kennzeichnung (Kofler, L. u. A.) 298 [L]; 450 [L].
Organische Substanzen, Identifizierung durch Schmelzpunktsbestimmung eutektischer Mischungen 76.
Organische Verbindungen, Bestimmung des Schwefels 451.
Organisch-präparative pharmazeutische Chemie (Winterfeld) 317 [L].
Organteile, Ausmittlung und quantitative Bestimmung von Bleitetraäthyl 19.
Orthophenanthrolin-Eisen(II)-Komplex, Oxydationspotential 268.
Oxinfällungen 407.
Oxyd- und Sulfid-Einschlüsse im Stahl, mikroskopische Auszählmethode 429.
8-Oxychinolin, maßanalytische Bestimmung mit Bromat 87.
Oxydationspotentiale der Orthophenanthrolin- und Dipyridyl-Eisen(II)-Komplexe 268.
Oxydische Einschlüsse, Bestimmung im Roheisen und Stahl 428, 429.
Oxymethylfurfurol, Nachweis 364.

Palladium, Trennung von den anderen Metallen der „Goldgruppe“ 271.
Pantothensäure, Bestimmung in tierischen und pflanzlichen Objekten 199.
Papier, Nachweis von Holzschliff 205.
Pappelhölzer, Bestimmung des Cellulose-Gehaltes 316.
Pektinchemie, Nomenklatur, Stöchiometrie und Analyse 200.
Pentan zur Extraktion der Bukettstoffe aus Wein 62
Pentathionat siehe Polythionate.
Pentosan, Bestimmung 205.
Permanganat, jodometrische Bestimmung in Anwesenheit von Kupfer 294.

Persulfat, Bestimmung in Latex-Polymerisationsemulsionen 466.
Pflanzen, Bestimmung des Fluors 417; polarographische Bestimmung von Ascorbinsäure 462.
Pflanzengewebe, Bestimmung von Tocopherol 313.
Pflanzennährlösung, Bestimmung kleiner Ammoniakmengen 468.
Pflanzensubstanzen, Bestimmung des Cystins 468.
Pflanzliche Wirkstoffe, Identifizierung und Unterscheidung 242.
Pflanzliches Material, Bestimmung von Vitamin C 310.
Pharmazeutische Chemie, organisch-präparative (Winterfeld) 317 [L].
Pharmazeutische Eisenpräparate, Bestimmung des Eisengehaltes 172.
Pharmazeutische Präparate, Bestimmung von Ascorbinsäure 313.
Pharmazeutische Zubereitungen, Abscheidung des Eisens 312.
Phenol, Identifizierung 236.
Phenole, Reaktion mit Benzotrichlorid 236.
Phosphat, amperometrische Titration 290; colorimetrische Bestimmung 439; siehe auch Phosphor.
Phosphate, Bestimmung des zweiwertigen Eisens 178.
Phosphat-Ionen, Entfernung vor der Natriumbestimmung 78.
Phosphattitration von Metall-Ionen 43.
Phosphor, alkalimetrische Bestimmung im Stahl 436; Bestimmung als Phosphorvanadiummolybdänsäure 440; Bestimmung in Roheisen 436; colorimetrische Bestimmung 440; colorimetrische Bestimmung im Stahl und in Ferrolegierungen 437; gravimetrische Bestimmung im Stahl 435; Eisenbestimmung im roten Phosphor 177; siehe auch Phosphat.
Phosphorsäure, acidimetrische Schnellbestimmung 289; Bestimmung als Ammoniumphosphormolybdat 100.
Photometrische Bestimmung von Vitamin D 254.
Photometrische Fluorbestimmung mit Eisensalicylat 169.
Photometrisches Verfahren der Natriumbestimmung 78.
Physik, Kleines Lehrbuch (Westphal) 384 [L].
Physikalische Chemie, Lehrbuch (Ulich) 267 [L].
Platin, Trennung von den anderen Metallen der „Goldgruppe“ 271.
Platinmetalle, Mikronachweis 272.
Plutonium, chemische Eigenschaften 88.
Polarisierbarkeiten der Halogen-Ionen 22.
Polarographische Analyse von Aluminiumlegierungen 276.
Polarographische Bestimmung des Calciums mit Pikrolonsäure 393; von Ascorbinsäure 462; von Fremdmetallen in Blei 338; von γ-Hexachlorcyclohexan 457; von Kalium, Natrium und Lithium 269; von Nitrat 287; von Zinn in Lebensmitteln und biologischem Material 458.
Polarographische Zellen 177.
Polarographisches Praktikum (Heyrovský) 385 [L].
Polysaccharide, Hydrolyse 353.
Polythionate, Darstellung von $K_2S_3O_6$, $K_2S_4O_6$, $K_2S_5O_6$ und $K_2S_6O_6$ 348; Quantitative Bestimmung von Tri-, Tetra-, Penta- und Hexathionat nebeneinander 346; Reaktion mit Alkalilauge 347; Reaktion mit Alkalisulfit 346; Reaktion mit Sulfid-Ion 347.
Potentiometrie 72.
Potentiometrische Bestimmung des Thalliums und Bleies 73.
Potentiometrische Bestimmung von metallischem Eisen, festen Eisenoxydul, Eisenoxyd und löslichen zwei- und dreiwertigen Eisensalzen nebeneinander 229.
Potentiometrische Titration der Molybdänsäure 74; von Schwermetallsalzen und der Vanadinsäure 72.
Praktikum, elektrochemisches (E. Müller) 165 [L].
Praktikum, polarographisches (Heyrovský) 385 [L].
Praktikum der analytischen Chemie (Souci) 168 [L].
Praktikum der qualitativen anorganisch-chemischen Analyse (G. O. Müller) 268 [L].
Propylen, Bestimmung in Gasen 453.
Propylendichlorid, Chlorbestimmung 452.
Proteine, Bestimmung in Nahrungsmitte konzentraten 460; Extraktion 468.
Pyrophosphat, Bestimmung 398, 403. Fällung mit Cadmiumsalz 291.

Qualitative anorganisch-chemische Analyse (G. O. Müller) 268 [L].
Quantitative chemische Analyse (Autenrieth-Keller) 207 [L].

Quantitative organische Mikroanalyse (Pregl) 296 [L].
Quecksilber, Trennung von den anderen Metallen der „Goldgruppe“ 271.
Quecksilber(I)-Ion, Phosphattitration 54.
Quecksilber(II)-Ion, Phosphattitration 56.
Quecksilber(II)-sulfat als Absorptionsmittel für Gase 453.
Quecksilbersulfid, Löslichkeit 396.

Radioaktive Strahlung, Messung zur Kaliumbestimmung 82.
Raffinose, Nachweis in Ablaufsirupen 192.
Rahmfettbestimmung nach der Säuremethode 305.
Reagenzien für die anorganische Analyse, Tabellen (Nieuwenburg-Wenger) 392 [L].
Rechnen mit dem Dreiecksdiagramm 372.
Redoxindikator Eisen(II)-Dipyridyl 166.
Reduktion von Eisen(III)-salz zu Eisen(II)-salz 173, 174.
Reduktionsvermögen, von Zuckerlösung, Bestimmung nach Luff-Schoorl 362.
Reinaluminium, Bestimmung des Natriums 81.
Reststickstoffbestimmung, Apparat 126.
Rhenium, Bestimmung sehr kleiner Mengen 425.
Rhodancolorimetrische Bestimmung kleiner Eisenmengen 104.
Rhodium, Trennung von den anderen Metallen der „Goldgruppe“ 271.
Röntgenographische Absorptionsanalyse 386.
Roggen-Mahlprodukte, Bestimmung neben Mahlprodukten von Weizen 305.
Roheisen, Bestimmung der oxydischen Einschlüsse 428; des Phosphors 436; des Schwefels 434; des Siliciums 442; gewichtsanalytische Bestimmung des Kohlenstoffs 445; siehe auch Stahl.
Roter Phosphor, Eisenbestimmung 177.

Saccharose, Verhalten bei technologischen Prozessen 352; siehe auch Zucker.
Salicylaldehyd, Thioderivate, Reaktionen mit Schwermetallen 286.
Salicylaldehyd-äthylendiimin, Reaktionen mit Metallen 286.
Salpetersäure, maßanalytische Bestimmung neben Schwefelsäure 218.
Sanddornbeerensaft, Bestimmung des Ascorbinsäuregehaltes 198.
Sauerstoff, Bestimmung im Stahl 425; Bestimmung im Stahl nach dem Aluminium-Reduktionsverfahren 428; Bestimmung nach dem Vakuumextraktionsverfahren 425; Bestimmung nach dem Vakuumschmelzverfahren 427; feste Lösungen von Sauerstoff in Bleioxyden 333; gasvolumetrische Bestimmung als CO im Stahl 427; jodometrische Bestimmung in Gasen 314.
Sauerstoffatome, Austausch gegen „schweren“ Sauerstoff im Zucker 353.
Scandium, Nachweis und Isolierung 279.
Schlacken, Bestimmung des Eisens 179; Bestimmung des metallischen Eisens 229; Bestimmung von metallischem Eisen in Gegenwart basischer Schlakken 183; Bestimmung von Schwefel und Eisen in basischen Schlacken 188; Eisenbestimmung in sauren, chromhaltigen Martinofenschlacken 189.
Schmelzpunktsbestimmung eutektischer Mischungen zur Identifizierung kleinster Mengen organischer Substanzen 76.
Schnellelektrolytische Mikrobestimmung von Metallen 76
Schnellmethoden, elektroanalytische (Schleicher) 168 [L].
Schwammeisen, Bestimmung von metallischem Eisen neben Eisenverbindungen 183.
Schwefel, Bestimmung im Stahl 388, 434; Bestimmung im Stahl nach dem Verbrennungsverfahren 434; Bestimmung in basischen Schlacken 188; Bestimmung in Gußeisen 434; Bestimmung in organischen Verbindungen 451; Bestimmung in Roheisen 434; Bestimmung nach der Entwicklungsmethode 434; Mikrobestimmung im enteiweißten Serum 90.
Schwefeldioxyd, Bestimmung neben Schwefelsäure und Stickoxyden 405; Bestimmung von SO_3 und H_2SO_4 im flüssigen Schwefeldioxyd 340.
Schwefelquellen, Analyse 303.
Schwefelsäure, Bestimmung im flüssigen Schwefeldioxyd 340; maßana-

lytische Bestimmung neben Salpetersäure 218.
Schwefeltrioxyd, Absorption von SO_3-Nebeln 341; Bestimmung im flüssigen Schwefeldioxyd 340.
Schwefeltrioxyd-Nebel, Bildung und Unterdrückung 451.
Schwefelwasserstoff, Dissoziationskonstanten 405.
Schweflige Säure, Bestimmung in Süßmosten 191; Reaktion mit Furfurol 204.
Schwermetalle, Reaktionen mit Thioderivaten des Salicylaldehyds 286.
Schwermetallsalze, alkali-potentiometrische Bestimmung 72.
Selen, Katalysator bei der Kjeldahlisierung 451; Nachweis im Stahl mit Tüpfelreaktionen 284.
Senföle, quantitative Bestimmung 129.
Serum, Mikroschnellbestimmung der Eiweißstoffe 91; Mikrobestimmung des Gesamtschwefels 90.
Silber, schnellelektrolytische Mikrobestimmung 76.
Silberazid, Löslichkeit 21.
Silberbromid, Löslichkeit 21.
Silberchlorid, Löslichkeit 21.
Silberreduktor zur Reduktion von Eisen(III)-salz 173.
Silicate, Bestimmung des Kaliums und Natriums 83; Bestimmung des Lithiums 77; maßanalytische Bestimmung des Eisens 172; maßanalytische Schnellbestimmung des Eisens in titanhaltigen Silicaten 188; Mikrobestimmung des zweiwertigen Eisens 185.
Silicatanalyse, Flußsäure-Oxalsäure-Aufschluß 326.
Silicium, acidimetrische Bestimmung 443; acidimetrische Mikrobestimmung im Stahl 443; acidimetrische Schnellbestimmung in Eisen und unlegierten Stählen 443; Bestimmung in Ferrosilicium 442; Bestimmung in Stahl und Roheisen 442; Bestimmung in Stahl aus der thermoelektrischen Kapazität 445; colorimetrische Bestimmung 444; gravimetrische Bestimmung in Stahl, Roheisen, Ferrosilicium 442.
Siliciumbronze, Bestimmung des Eisens 177.
Siliciumhaltige Aluminiumlegierungen, Bestimmung des Eisens 174.
Sojakeimmasse, chemische Zusammensetzung und Bestimmung des Zusatzes derselben in der Wurst 196.
Speiseöle, Nachweis von Trikresylphosphat 234.
Spektralphotometrie, siehe Kolorimetrie.
Stärke, lösliche, Bestimmung, besonders in Kindermehlen 193.
Stärkesirup, Beurteilung nach dem Inversionsvermögen 193.
Stahl, acidimetrische Mikrobestimmung des Siliciums 443; acidimetrische Schnellbestimmung des Siliciums 443; alkalimetrische Bestimmung des Phosphors 436; Apparate zur Bestimmung kleiner Mengen Kohlenstoff 446; Arten des Vorkommens des Wasserstoffs 430; Bestimmung der Einschlüsse, von Mangan- und Eisensulfid 428; Bestimmung der nichtmetallischen Einschlüsse 428; Bestimmung der oxydischen Einschlüsse 429; Bestimmung der Oxyd- und Sulfideinschlüsse 429; Bestimmung des Phosphors 435; Bestimmung des Schwefels 388, 434; Bestimmung des Schwefels nach dem Verbrennungsverfahren 434; Bestimmung des Schwefels nach der Entwicklungsmethode 434; Bestimmung des Siliciums 442; Bestimmung des Siliciums aus der thermoelektrischen Kapazität 445; Bestimmung des Stickstoffs 431; Bestimmung des Stickstoffs durch Ionenbeschießung 433; Bestimmung des Stickstoffs nach dem Lösungsverfahren 431; Bestimmung des Wasserstoffs 430; Bestimmung des Wasserstoffs nach dem Heißextraktionsverfahren 430; Bestimmung kleiner Kohlenstoffgehalte 446; Bestimmung von Rost 430; colorimetrische Bestimmung des Phosphors 437; colorimetrische Bestimmung des Siliciums 444; gewichtsanalytische Bestimmung des Kohlenstoffs 445; gravimetrische Bestimmung des Phosphors 435; kernphysikalisches Verfahren zur Kohlenstoffbestimmung 450; Klassifizierung durch Funkenuntersuchung 285; Mikrokohlenstoffbestimmung 396; Prüfung mit Tüpfelreaktionen 279; Sauerstoffbestimmung nach dem Vakuumextraktionsverfahren 425, nach dem Aluminium-Reduktionsverfahren 428, gasvolumerische Bestimmung als CO; 427; Stickstoffbestimmung nach dem Reduktionsverfahren 433; Verwendung von Perchlorsäure bei der Stickstoffbestimmung 432.

Standard-Vergleichslösungen für Methylgelb und Methylorgane 391.
Steringemische, Trennung durch Adsorption 254.
Stickstoff, Bestimmung durch Ionenbeschießung 433; Bestimmung im Stahl 431; Bestimmung im Stahl nach dem Lösungsverfahren 431; Bestimmung im Stahl nach dem Reduktionsverfahren 433; Bestimmung in Ferrolegierungen 432; Bestimmung in Lebensmitteln ohne Destillation 304; Verwendung von Perchlorsäure bei der Bestimmung im Stahl 432; siehe auch Gesamtstickstoff; siehe ferner wurzellöslicher Stickstoff.
Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, neuer Apparat 125.
Sticktsoffhaltige organische Basen, Anlagerungsverbindungen an Jodmonochlorid 12.
Styrol, amperometrische Titration mit Bromat 301.
Süßmoste, Bestimmung der gesamten schwefligen Säure 191.
Sulfanilsäure als Holzschliffreagens 205.
Sulfat, volumetrische Bestimmung 406.
Sulfat-Ion, oxydimetrische Mikro-Bestimmung 291.
Sulfid, Bestimmung in Thermalquellen 464.
Sulfideinschlüsse, Bestimmung im Stahl 429.
Sulfidische Erze, Bestimmung von zwei- und dreiwertigem Eisen 188.
Sulfit, maßanalytische Bestimmung unter Einsparung von Jod 93.
Sulfitometrische Bestimmung von Doppelbindungen 241.
Sulfosalicylsäure zur konduktometrischen Eisenbestimmung 171.
Sylvin, Bestimmung des Kaliumgehaltes 82.
Synthetisches Fett, Nachweis 459.

Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse 392 [L].
Tetrathionat siehe Polythionate.
Thallium, potentiometrische Bestimmung 73.
Thermalquellen, Budapester, Untersuchung 464.
Thioderivate des Salicylaldehyds, Reaktionen mit Schwermetallen 286.
Thioharnstoffderivate, Entschwefelung durch Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung 134.
Thiosulfat, Bestimmung in Thermalquellen 464.
Thorium, acidimetrische Bestimmung 400; Bestimmung als Molybdat 399; Bestimmung neben Chrom 400; maßanalytische Bestimmung als Jodat 396; radiometrische Bestimmung 398; Trennung von Yttrium und den seltenen Erden 398.
Tiferron (1,2-Dioxyphenyl-3,5-disulfosaures Natrium), Eisenreagens 181.
Titan, Nachweis im Stahl mit Tüpfelreaktionen 283; Trennung kleiner Mengen von großen Mengen Eisen 189.
Titanhaltige Aluminiumlegierungen, Bestimmung des Eisens 174.
Titanhaltige Silicate, maßanalytische Schnellbestimmung des Eisens 188.
Titanyl-Ion, Phosphattitration 58.
Tocopherol, Bestimmung in Pflanzengeweben 313; chemische Bestimmung 462.
Torula utilis, Gummistoffe 136.
o-Trikresylphosphat, Nachweis und Bestimmung 233.
Trikresylphosphat, Nachweis in Speiseölen 234.
Trithionat siehe Polythionate.
Trockenei, Bestimmung der freien Fettsäuren 306, 307; Bestimmung von Carotinoiden und Lipoidaminoaldehydprodukten 307; chemische Bestimmung von Vitamin A 307; Qualitätsbeurteilung 194.
Trockengemüse, Enzymreaktionen 197.
Tüpfelreaktionen zur Werkstoffprüfung 279.

Universalindikator 72.
Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle (Klut-Olszewski) 302 [L].
Uran, Rückgewinnung aus Rückständen der Natriumbestimmung 79.
Uranylnitrat, alkali-potentiometrische Titration 72.
Uranylphosphate 290.
Urin, Bestimmung des Fluors 417.
Urtitersubstanz Ferroäthylendiaminsulfat 166.

Vakuumextraktionsverfahren zur Sauerstoffbestimmung im Stahl 425; zur Wasserstoffbestimmung im Stahl 431.
Vakuumschmelzverfahren zur Sauerstoffbestimmung im Stahl 427; zur

Wasserstoffbestimmung im Stahl 431.
Vanadin, Nachweis im Stahl mit Tüpfelreaktionen 283.
Vanadinsäure, alkali-potentiometrische Titration 72.
Vanadium, Bestimmung neben Wolfram, Molybdän und Eisen 407.
Verbindungen mit S-C-Doppelbindung, Reaktion mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung 129.
Vitamin A, Bestimmung in Fischleberöl 308; chemische Bestimmung in Nahrungsmitteln 308; chemische Bestimmung in Trockenei 307; chromatographische Bestimmung in Futtergemischen 462; Mikrobestimmung 197; Mikrobestimmung durch die Carr-Price-Reaktion 197; siehe auch Carotinoide mit Vitamin A-Wirkung 246.
Vitamin B_1, Bestimmung in Lebensmitteln nach dem Thiochromverfahren 309; empfindliche Farbreaktion 198; siehe auch Aneurin.
Vitamin C, Bestimmung 310.
Vitamin D, Adsorption 254; Bestimmung in Kindernährmitteln 264; Nachweis 154; photometrische Bestimmung 156, 254; quantitative chemische Bestimmung 154; Reaktion mit Antimonchlorid 155; spektrophotometrische Bestimmung 313.
Vitamin D_3, Bestimmung in bestrahlter Vollmilch 261.
Vitaminpräparate, Bestimmung von Aneurin (Vitamin B_1) 461.
Vollmilch, Nachweis von Magermilch in Vollmilch 194; siehe auch bestrahlte Vollmilch.
Visuelle Extinktionsmessungen, Genauigkeit 167.
Vivianit, Bestimmung des Eisen(II)-Gehaltes 184.

Wasser, Bestimmung des Fluors 417; Mikrobestimmung in Mineralien 269; Untersuchung an Ort und Stelle (Klut-Olszewski) 302 [L].
Wasserstoff, Arten des Vorkommens in Stahl 430; Bestimmung im Stahl nach dem Heißextraktionsverfahren 430; Bestimmung nach dem Vakuumextraktionsverfahren 431; Bestimmung nach dem Vakuumschmelzverfahren 431; Bestimmung nach dem Zinnverfahren 430.
Wasserstoffatome, Austausch gegen Deuteriumatome im Zucker 353.
Weichgemachte Kunststoffe, Nachweis und Bestimmung von o-Trikresylphosphat 233.
Wein, Extraktion der Bukettstoffe mit Pentan 62.
Werkstoffprüfung mit Hilfe von Tüpfelreaktionen 279.
Weißei, Bestimmung von Eigelb 460.
Weizen-Mahlprodukte, Bestimmung neben Mahlprodukten von Roggen 305.
Wirkstoffe, siehe pflanzliche Wirkstoffe 242.
Wismut, schnellelektrolytische Mikrobestimmung 76.
Wismut-Ion, Phosphattitration 52.
Wofatit KS zur alkalimetrischen Bestimmung von Neutralsalzen starker Säuren 209.
Wolfram, Bestimmung neben Molybdän, Vanadium und Eisen 407; Nachweis im Stahl mit Tüpfelreaktionen 284.
Wortabkürzungen in der analytischen Chemie 70.
Würzkräuter, Bestimmung der Würzkraft 191.
Würzkraft siehe Würzkräuter.
Wurst, Bestimmung des Zusatzes von Sojakeimmasse 196.
Wurstwaren, Beziehungen zwischen Kalorienwert und Fremdwassergehalt 195; Ermittlung von Chloraten und Fluoriden 196.
Wurzellöslicher Stickstoff, Bestimmung nach der Keimpflanzenmethode von H. Neubauer 202.

Zähne, Bestimmung des Fluors 417, 419.
Zink, Bestimmung in manganhaltigen Erzen 395; Nachweis 274; polarographische Bestimmung in Aluminiumlegierungen 276; schnellelektrolytische Mikrobestimmung 76; Trennung kleiner Mengen von großen Mengen Eisen 189; Trennung von Mangan 395.
Zinkreduktor zur Reduktion von Eisen(III)-salz 173.
Zinksalze, Bestimmung freier Säure neben Zinksalzen mit Natriumhydrogencarbonatlösung 36.
Zinn, Bestimmung neben Eisen in Legierungen 175; jodometrische Be-

stimmung 176; polarographische Bestimmung in Lebensmitteln und biologischem Material 458.
Zinn(II)-Ionen, maßanalytische Bestimmung unter Einsparung von Jod 93; Phosphattitration 50.
Zinn(II)-Phosphat 50.
Zinn(IV)-salz, Reduktion mit Nickelmetall 175.
Zucker, Austausch von Sauerstoffatomen gegen „schweren" Sauerstoff 353; Austausch von Wasserstoffatomen gegen Deuteriumatome 353.
Zuckerlösung, Bestimmung des Reduktionsvermögens nach Luff-Schoorl 362. Zersetzungsvorgänge 353.
Zweiwertiges Eisen siehe Eisen.
Zweifilterverfahren zur colorimetrischen Bestimmung von Eisen neben Kobalt 183.
Zweikomponentenverfahren zur colorimetrischen Mikrobestimmung von Eisen und Kobalt in Mineralien 183.